

Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Gletschereisbohrkernen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Robert Emanuel Herbert Rauter

von Säckingen (Deutschland)

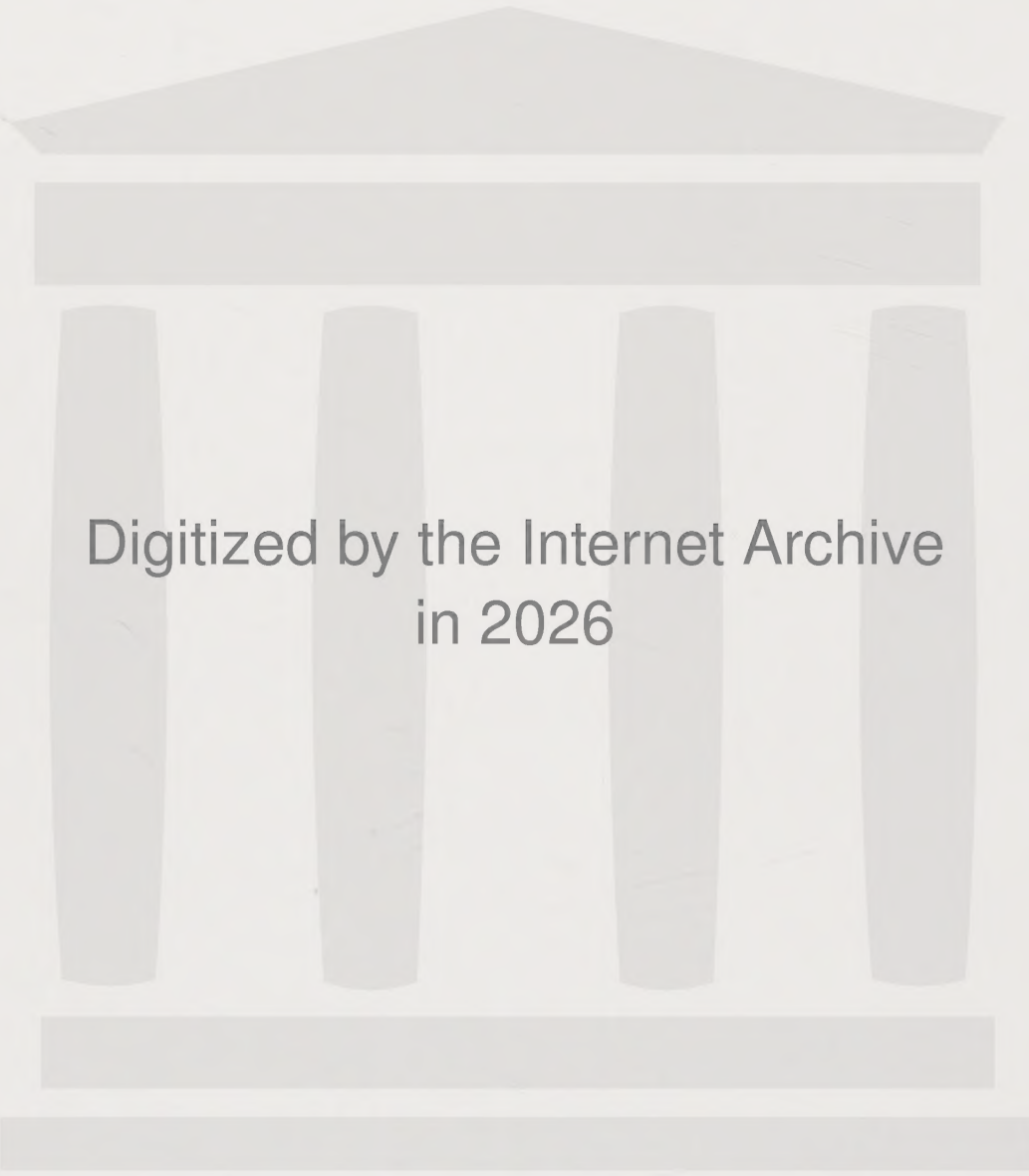
Begutachtet von den Herren

PD Dr. A. Wytenbach

Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1977

Hausdruckerei des Eidg. Instituts für Reaktorforschung, 5303 Würenlingen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507210_0029

Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Gletschereisbohrkernen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Robert Emanuel Herbert Rauter

von Säckingen (Deutschland)

Begutachtet von den Herren

PD Dr. A. Wytenbach

Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1977

Hausdruckerei des Eidg. Instituts für Reaktorforschung, 5303 Würenlingen



Meinen lieben Eltern gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen unter der Leitung von Herrn PD Dr. A. Wytttenbach und Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald durchgeführt.

Herrn PD Dr. A. Wytttenbach möchte ich für die Stellung des Themas sowie für seine unermüdliche Hilfe während dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald möchte ich für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit und die mir entgegengebrachte Unterstützung danken.

1. ZIELSETZUNG	1
2. UEBERBLICK UEBER DAS ANALYTISCHE VERFAHREN	4
2.1 Besondere Schwierigkeiten bei der Analyse von Eis- und Eisschmelzwasserproben	4
2.2 Kurze Beschreibung des gewählten Vorgehens	9
3. SCHMELZEN DER EISPROBEN UND FILTRATION DES SCHMELZWASSERS	11
4. DIE GEFRIERTROCKNUNG	13
4.1 Trägermaterial und Shell-Freezing	13
4.2 Die Gefriertrocknungsanlage	13
4.3 Der Verlauf der Gefriertrocknung	15
4.4 Verpacken der gefriergetrockneten Probe	15
4.5 Rekuperation bei der Gefriertrocknung	16
5. DIE NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE	20
5.1 Aktivierungs-, Abkling- und Messzeiten, Abschätzung der Empfindlichkeit und der Nachweisgrenze	21
5.2 Störreaktionen	24
5.3 γ -Spektrometrie	24
5.4 Die Auswertung der γ -Spektren	25
6. DIE STANDARDS	36
6.1 Allgemeines	36
6.2 Die Herstellung der Standards	36
6.3 Ueberprüfung der Homogenität und des Gehaltes der Standards	37
6.4 Im Standard nicht enthaltene Elemente	37

	<u>Seite</u>
7. CHEMISCHE ABTRENNUNGEN	39
7. 1 Allgemeine Betrachtungen	39
7. 2 Der Extraktionsgang im Einzelnen	40
7. 3 Ueberprüfung des Extraktionsganges	42
8. BLANKWERT-BESTIMMUNGEN	45
8. 1 Bestimmungen von Verunreinigungen in den Bestrahlungsbüchsen, in Ammoniumnitrat und in den Filtern	45
8. 2 Maximale Blankwerte für das ganze Analysenverfahren	48
9. REPRODUZIERBARKEIT UND RICHTIGKEIT DER METHODE	49
9. 1 Reproduzierbarkeit der Methode	49
9. 2 Richtigkeit der Methode	50
10. DIE ANALYSE DES EISBOHRKERNES VOM JUNGFRAUJOCH	52
10. 1 Ort der Probennahme und Transport der Probe	52
10. 2 Die Analyse des Eisbohrkernes	53
10. 3 Analysenresultate des Eisbohrkernes	53
11. DIE DISKUSSION DER RESULTATE	59
11. 1 Die Rückstände auf den Filtern	59
11.1.1 Die Verteilung der Spurenelemente zwischen den beiden Filtern und Eis	59
11.1.2 Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse	61
11.1.2.1 Die Korrelation zwischen den Elementen auf den Filtern	61
11.1.2.2 Die Korrelation zwischen den einzelnen Elementen auf dem Filter und denen im Eis	63

	<u>Seite</u>
11.1.3 Zur Frage nach dem Material, das auf den Filtern zurückbleibt	63
11. 2 Die gelösten Bestandteile im Gletschereis	66
11.2.1 Der Vergleich unserer Daten für Spuren- gehalte in Eis mit denen anderer in temperiertem Gletschereis	66
11.2.2 Die Element-Element-Korrelationen der im Eis gelösten Bestandteile	68
11.2.3 Mögliche Quellen für die im Eis gefundenen Spurenelemente	74
11.2.4 Der Vergleich Aerosol-Eis	78
11.2.5 Der Vergleich der Spurengehalte in Eis und Regen	82
11.2.6 Variation der im Eis gelösten Bestandteile mit der Tiefe	87
12. ZUSAMMENFASSUNG	91
13. LITERATURVERZEICHNIS	94

1. ZIELSETZUNG

Auf Grund der zunehmenden anthropogenen Belastung unserer Umwelt durch Luftverschmutzung und Gewässerverunreinigungen werden immer empfindlichere analytische Methoden gesucht und entwickelt. Um bei solchen Untersuchungen natürliche und unnatürliche Veränderungen der Spurenelementkonzentrationen in unserer Umwelt feststellen zu können, müssen die natürlichen Spurenelementkonzentrationen (sog. "background levels") bekannt sein. Zu diesem Zweck werden in Regionen mit nur sehr geringem zivilisatorischem Einfluss Spurenelemente in der Luft (Aerosoluntersuchungen), in atmosphärischen Niederschlägen, in Flusswasser, in den Meeren und schliesslich im Eis der polaren und temperierten Gletscher bestimmt. Mit den gewonnenen Daten können nicht nur die Niederschläge von extraterrestrischem Material /1/ und von anthropogenem Material /2,3/ auf die Erdoberfläche abgeschätzt werden, vielmehr können Transportmechanismen der Spurenelemente zwischen Luft, Niederschlägen, Wasser auf der Erdoberfläche und Vegetation aufgeklärt werden /2,3/.

Meistens beziehen sich die Untersuchungen von Spurenelementen in Aerosolen und Wasser (Regen, Fluss) jedoch nur auf eine momentane Situation. Um die Auswirkungen von Spurenelementen in der Biosphäre über einen langen Zeitraum beobachten zu können, wäre es von Vorteil, wenn man die gegenwärtigen Spurenelementkonzentrationen mit denen der Vergangenheit vergleichen könnte. Leider existieren zuverlässige analytische Daten nur ungefähr über das letzte Jahrzehnt. Es wurde jedoch postuliert, dass Niederschläge auf polare Schneefelder in jährliche Schichten akkumuliert und die darin enthaltenen Bestandteile konserviert werden. Obwohl diese Schichten sich mit der Zeit durch Fliess-, Spannungs- und Diffusionsmechanismen ändern, behalten sie ihre ursprüngliche Zusammensetzung über einen Zeitraum von mindestens 125000 Jahren /4/. Dadurch sind wir heute in der Lage, mit modernen analytischen Methoden das Eis auf seinen Spurengehalt zu analysieren und Daten über die damalige Zusammensetzung der Atmosphäre resp. der atmosphärischen Niederschläge zu erhalten.

Auf diese Weise analysierten Murozumi et al. /5/ ungefähr 3000 Jahre alte Eisproben der Antarktis und von Grönland. Sie fanden einen starken Anstieg des Pb-Gehaltes nach 1940, was auf die Verbrennung von Bleialkylen in Treibstoffen zurückgeführt wird. Cragin et al. /6/ fanden ebenfalls einen erhöhten Pb-Anstieg von 1950 an in 700 Jahre altem Grönlandeis. Sie konnten auch, verglichen mit dem Durchschnitt von vor 1840, einen höheren Gehalt an Sulfat nachweisen; dies wird auf die vermehrte Verwendung von fossilen Brennstoffen seit der industriellen Revolution zurückgeführt.

Im Gegensatz zu den Eisdecken der polaren Gebiete sind die Gletscher der gemässigten Klimazonen (sogenannte temperierte Gletscher) in Bezug auf ihren Reinheitsgrad bisher nur sehr wenig untersucht worden. Die Gründe hierfür sind u.a. in den komplizierteren Verhältnissen der temperierten Gletscher zu suchen. Insbesondere finden sich im temperierten Firn nicht mehr die idealen Konservierungsbedingungen der polaren Gebiete, in denen das Eis während des ganzen Jahres Temperaturen weit unterhalb des Gefrierpunktes ausgesetzt ist. Schmelzwasser sickert im Sommer durch den Firn bis in den Uebergang Firn-Eis und von dort zum grossen Teil horizontal weiter. Für feste Partikel kann der Firn als Filter wirken, lösliche Substanzen werden teilweise weggeschwemmt /7/. Ferner können durch Emission von Gesteinsstaub die Verhältnisse im temperierten Eis zusätzlich erschwert werden, weil, verglichen mit den Verhältnissen der polaren Gebiete, die den Gletschern benachbarten Felsformationen viel näher an der Probennahme-Stelle liegen. Ausserdem sind diese Felsformationen nicht während des ganzen Jahres mit Schnee resp. mit Eis bedeckt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Informationsstand über den Spurenelementgehalt von Gletschereis der temperierten Zone zu erhöhen.

Insbesondere soll :

- a) eine neutronenaktivierungsanalytische Methode erarbeitet werden
- b) mit der erarbeiteten Methode ein Eisbohrkern eines temperierten Gletschers (Jungfraujoch) analysiert werden
- c) die erhaltenen Daten auf ihren Informationsgehalt hin geprüft werden.

Die Aktivierung mit Reaktorneutronen wird als eigentliche analytische Methode gewählt, weil sie

- für die meisten Elemente genügend empfindlich ist
- die Bestimmung mehrerer Elemente nebeneinander gestattet.

2. UEBERBLICK UEBER DAS ANALYTISCHE VERFAHREN

2.1 Besondere Schwierigkeiten bei der Analyse von Eis- und Eisschmelzwasserproben

Folgende Punkte müssen bei der Aufstellung einer geeigneten Analysenmethode zur Bestimmung von Spurenelementen in Eis und Eisschmelzwasser beachtet werden :

- a) Werden flüssige Proben in Glas- oder in Polyäthylenbehälter aufbewahrt, so verändert sich deren Spurenelementzusammensetzung im Laufe der Zeit quantitativ (Adsorptionen an Gefäßwände, Auslaugen von Elementen aus dem Aufbewahrungsbehälter) und qualitativ (Veränderung der chemischen Form).
- b) Die Proben enthalten gewöhnlich neben echt und kolloidal gelösten Stoffen, ungelöste Bestandteile. Diese müssen durch eine geeignete, möglichst kontaminationsfreie Methode abgetrennt werden.
- c) Weil die Spurenkonzentration in den zu analysierenden Proben sehr gering ist, reicht die Nachweisempfindlichkeit der eigentlichen Bestimmungsmethode in vielen Fällen nicht aus. Durch Aufkonzentration der Probe kann die Nachweisempfindlichkeit allenfalls gesteigert werden; das hierzu gewählte Verfahren soll einfach und kontaminationsfrei sein und ein Konzentrat liefern, das über einen längeren Zeitraum ohne Veränderung gelagert werden kann.
- d) Die Aktivierungsanalyse verlangt zudem eine besondere Beachtung von Bestrahlungs- und Messbedingungen.

Diese vier Punkte sollen im folgenden näher diskutiert werden.

1) Aufbewahrung der Proben

Bei der Aufbewahrung von Wasserproben müssen zwei Effekte berücksichtigt werden :

- a) Verluste von Spurenelementen durch Adsorption.
- b) Kontamination der Probe aus der Behälteroberfläche.

In beiden Fällen spielt die Wahl der Gefässe und der Materialien, die mit der wässerigen Probe in Kontakt kommen, eine grosse Rolle. Sorptionseigenschaften verschiedener Gefässmaterialien, z.B. Pyrexglas und Polyäthylen, bei variablen Wasserstoffionenkonzentrationen in Funktion der Zeit gibt Robertson /8/. Robertson zeigt in dieser Arbeit, dass Sorptionsverluste einiger Spurenelemente (z.B. Co, Fe, Zn) bei einem pH von 1.5 an Polyäthylen vollständig unterdrückt werden. Der Nachteil des Ansäuerns besteht natürlich in der Gefahr, dass dadurch die Verhältnisse zwischen gelösten und ungelösten Bestandteilen verschoben werden. Schutz et al. /9/ und Slowey et al. /10/ beobachteten während eines Zeitraumes von sechs Monaten keinerlei signifikanten Adsorptionsverluste von dem Meerwasser beigefügten Tracern an Pyrexglasflaschen. Andere Autoren vermeiden solche Sorptionsverluste und Kontaminationen, indem sie die wässerigen Proben direkt am Sammelort einfrieren /11/, resp. Schnee- und Eisproben /1,12,13/ bis zum Zeitpunkt der Analyse im gefrorenen Zustand belassen.

2) Abtrennung fester Bestandteile

Die Verunreinigungen in einer Wasserprobe lassen sich in drei verschiedene Fraktionen einteilen :

- echt gelöste Bestandteile (Durchmesser $<0.001\mu$)
- kolloidale Bestandteile (Durchmesser $0.001 - 0.1\mu$) und
- feste Bestandteile (Durchmesser $>0.1\mu$).

Die auf dem Durchmesser beruhende Unterteilung ist nicht sehr scharf, insbesondere weil die effektive geometrische Form nicht mit einbezogen wird. Die oben angegebenen Durchmesser folgen einem Normierungsvorschlag von Robertson /14/

Die Abtrennung echt gelöster Stoffe erfolgt durch Dialyse, Elektrodialyse, Ultrafiltration, Ultrazentrifugation oder Elektrophorese. Eine vergleichende Untersuchung über Dialyse und Filtration von natürlichen Wässern haben kürzlich Beněs und Steinnes veröffentlicht /15,16/. Die Anwendung dieser Methoden auf die Untersuchung von natürlichen Wässern ist nicht sehr verbreitet, wobei der Grund wohl in ihrer Kompliziertheit und der damit verbundenen Kontaminationsgefahr liegt.

Am häufigsten werden Abtrennungen über Filter mit definiertem Porendurchmesser vorgenommen, wobei aus gewöhnlich nicht angegebenen Gründen (Kompromiss zwischen Durchlaufgeschwindigkeit und möglichst kleinem Porendurchmesser?) ein Filter von 0.45μ verwendet wird. Auch hier ist die Gefahr der Veränderung der Spurenkonzentrationen gegeben, einerseits durch Auswaschen von Verunreinigungen im Filter /17-19/, andererseits durch Absorptionsverluste am Filter und an dem ausfiltrierten Material /15,20/.

Relativ häufig sind auch Arbeiten anzutreffen, insbesondere über Schnee und Eis aus polaren Gegenden, bei denen auf jede Trennung der Wasserbestandteile verzichtet wird, z.B. /12,13/. Dem Vorteil der geringen Kontaminationsgefahr steht hier jedoch ein geringerer Aussagewert des Resultates gegenüber.

Wir haben uns für die vorliegende Untersuchung für die Filtration entschieden, wobei in Übereinstimmung mit dem Vorschlag von Robertson ein Porendurchmesser von 0.1μ gewählt wurde. Die durchlaufende Fraktion bezeichnen wir als (echt oder kolloidal) gelöste Fraktion, den Filterrückstand als ungelöste Fraktion.

3) Aufkonzentration und Neutronenaktivierungsanalyse von Wässern und Eis

Zur Aufkonzentration von wässrigen Proben stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Dabei ist zu beachten, dass von den im folgenden angeführten Verfahren nur a) die Gesamtheit der gelösten Stoffe ergibt, während die übrigen Methoden infolge ihrer Selektivität nur einen Teil des Gesamtspurenbildes wiedergeben.

a) Entfernung des Wassers.

Hierfür gibt es zwei Methoden; beiden ist gemeinsam, dass ein Rückstand von vorher gelöstem Material zurückbleibt. Im ersten Fall wird die wässrige Probe vor der Bestrahlung eingedampft /21,22/, wobei Verluste von leichtflüchtigen Elementen wie z.B. von Quecksilber und Halogenen auftreten können /23/. Die zweite, weit öfters benutzte Methode, ist die Gefrier-trocknung /23-30/. Bei der Gefriertrocknung sind besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, weil die extrem geringe Luftfeuchtigkeit und das hohe

Vakuum zu elektrostatischen Aufladungen des Trockenrückstandes führen, die erhebliche Verluste an Trockengut zur Folge haben können. Ausserdem sei erwähnt, dass das Gletschereis, resp. das Schmelzwasser nach der Filtration nur Trockenrückstände $< 1 \text{ mg}$ enthält. Daher muss dem Schmelzwasser ein Adsorptionsmittel zugegeben werden, damit dieser Rückstand überhaupt manipuliert werden kann.

b) Extraktionsmethoden.

Einige Autoren haben Verfahren ausgearbeitet, bei denen vorgängig der Aktivierung bestimmte Elemente aus der Wasserprobe entfernt werden. Fishman und Midgett /31/ bestimmen Co, Ni und Pb in natürlichen Wässern durch Komplexbildung und anschliessende Extraktion in ein organisches Lösungsmittel. Ein ähnliches Verfahren benutzen Fujinaga et al. /32/, um V, Mo und U durch flüssig-flüssig Extraktion mit anschliessender Mitfällung durch ein organisches Reagens aufzukonzentrieren.

c) Organische Ionenaustauscher.

Oft werden zur Aufkonzentration von Spurenelementen in Wässern Kationen-, Anionen- und komplexbildende Ionenaustauscherharze verwendet. So wendet Robertson /33/ zur Bestimmung von Ag selektiven Anionenaustausch an. Manchmal wird das Harz mit den zurückgehaltenen Elementen durch Neutronenbestrahlung aktiviert; eine zuverlässige Bestimmung wird aber durch die in den Harzen enthaltenen Verunreinigungen verhindert. Gewöhnlich wird der Austauscher eluiert und das verbleibende Eluat zur Trockene eingedampft.

d) Anorganische Ionenaustauscher.

Hierzu gehören hydratisierte Oxide (z.B. Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und Sb_2O_5), saure Salze von mehrwertigen Metallen (z.B. $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Salze von Heteropolysäuren (z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), unlösliche Ferrocyanide (z.B. $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) und verschiedene Hydroxide (z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$). Eine direkte Bestrahlung der anorganischen Ionenaustauscher ist wegen der induzierten Aktivitäten der in grösseren Konzentrationen vorhandenen Matrixelemente meistens nicht möglich. Zu diesem Zweck können nur Substanzen verwendet werden, die C, Si, Bi und Pb enthalten. Eine Anwendung von Aktivkohle zur Aufkonzentration von Spurenelementen in Wässern wird in /20,24/ gezeigt.

4) Grundsätzlich mögliche Bestrahlungs- und Messverfahren bei der Aktivierungsanalyse-----

In der Literatur finden sich verschiedene Arten der Probenbestrahlung:

a) Bestrahlung der Probe im gefrorenen Zustand /11,12/.

Vorteil : Geringe Kontaminationsgefahr.

Nachteile : Die vorgängige Abtrennung fester Bestandteile ist nicht möglich. Zudem wird eine spezielle Bestrahlungsvorrichtung benötigt /34/.

b) Bestrahlung der Probe im flüssigen Zustand /35/.

Vorteile: Die Zeit für die Probenaufbereitung ist gering, gleichzeitig vermindert sich hierbei die Kontaminationsgefahr.

Nachteile : Es besteht eine erhöhte Gefahr von Kontaminationen und Verlusten von Spurenelementen durch Sorptionen, verursacht durch die Wand des Bestrahlungsgefäßes. Wegen des Druckaufbaus im Bestrahlungsgefäß durch die Radiolyse des Wassers sind nur kurze Bestrahlungszeiten und Bestrahlung kleiner Probenvolumina möglich.

c) Bestrahlung einer aufkonzentrierten Probe in fester Form /20-24/.

Vorteile: Es sind sehr lange Bestrahlungszeiten möglich, wodurch die Nachweisempfindlichkeit erhöht wird. Die Gefahr der Zersetzung des Konzentrates durch Radiolyse sowie der Kontamination des festen Konzentrates durch das Bestrahlungsgefäß ist klein.

Nachteil: Während des gesamten Prozesses der Probenaufbereitung besteht eine erhöhte Kontaminationsgefahr.

Für die Messung der bestrahlten Probe gibt es zwei Möglichkeiten :

a) Zerstörungsfreie Messung.

Der Vorteil hierbei liegt in dem geringen Zeitaufwand. Allerdings muss in Kauf genommen werden, dass man nur für die Hauptaktivitäten gute Empfindlichkeiten erhält.

b) Messung nach chemischer Aufarbeitung.

Hierbei werden die Proben einem mehr oder weniger aufwendigem Trennungs-

schema unterworfen. Dabei sollen besonders die bei der Aktivierung entstandenen Hauptaktivitäten abgetrennt werden, damit auch schwächere Aktivitäten mit guter Empfindlichkeit nachgewiesen werden können.

Bart /35/ trennt zum Beispiel in Flusswasser zuerst ^{24}Na mittels des selektiven Ionenaustauscher Sb_2O_5 -Hydrat ab; anschliessend werden die anderen Spurenelemente quantitativ als Sulfide und Hydroxide ausgefällt.

Weiss und Bertine /36/ beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung von Mn, Cu, As, Cd, Sb und Hg in Gletschereisproben; dabei wird jedes einzelne Element von der bestrahlten Probe abgetrennt. Tanner et al. /11/ entwickelten eine Schnellmethode, um ^{24}Na und ^{42}K von der Wasserprobe abzutrennen. In einem ersten Schritt wird die bestrahlte Probe auf eine Dowex Anionenaustauschersäule gegeben. Bis auf die Alkalimetalle bleiben dort alle übrigen Aktivierungsprodukte zurück. Schliesslich werden aus dem Eluat Cs, K und Rb mit Na-tetraphenylborat ausgefällt.

Die Entscheidung zwischen den beiden Messmöglichkeiten wird hauptsächlich durch die Zusammensetzung der Proben bestimmt. Zu Beginn unserer Arbeiten waren die Elementkonzentrationen im alpinen Gletschereis nicht sicher bekannt. Es wurde daher angenommen, dass sie zwischen der Konzentration von polarem Eis (Na 20 ppb; feste Bestandteile, total 0.1 mg/kg)/5/ und englischem Regen liegen (Na 1340 ppb; feste Bestandteile, total $\gg$ 4 mg/kg)/37/. Daraus konnte für unsere Eisproben abgeschätzt werden, dass ^{24}Na die dominierende Aktivität wird, und dass seine Entfernung vor der Messung anderer Aktivitäten mittlerer Halbwertszeiten erforderlich ist.

2.2 Kurze Beschreibung des gewählten Vorgehens

Die Abwägung der im Vorhergehenden dargelegten Umstände führte zur Wahl des folgenden, hier kurz zusammengefassten Vorgehens der Probenvorbereitung und der eigentlichen Analyse. Die einzelnen Arbeitsschritte sind in den Abschnitten 3-7 ausführlicher beschrieben.

- 1) Ein 15-20 cm langer Eisblock ($\varnothing \sim 7.5$ cm) wird in einer Quarzglasapparatur geschmolzen. Nachdem 100 ml Vorlauf verworfen worden sind, wird das übrige Schmelzwasser über zwei Membranfilter filtriert, um feste Rückstände zu entfernen.

- 2) Dem filtrierten Wasser (ca. 500 ml) werden 200 mg eines sehr sauberen NH_4NO_3 als Trägermaterial zugegeben und dann im sog. "Shell-Freezing"-Verfahren (rotierendes Gefrieren in einem Kältebad) eingefroren. Anschließend wird die Probe gefrieretrocknet.
- 3) In einer Glove-Box wird der Trockenrückstand in besonders reine Polyäthylen-Bestrahlungsbehälter verpackt.
- 4) Durch zwei Bestrahlungen mit Reaktorneutronen und drei Messungen werden folgende Nuklide zerstörungsfrei bestimmt :
 ^{24}Na , ^{28}Al , ^{38}Cl , ^{42}K , ^{52}V , ^{56}Mn , ^{82}Br .
- 5) Nach einer dritten Bestrahlung wird die Probe in einem Extraktionsgang aufgearbeitet; in den fünf organischen Extrakten werden folgende Nuklide gemessen :

^{64}Cu .

^{65}Zn , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, $^{99\text{m}}\text{Mo}$, ^{115}Cd .

^{76}As , ^{122}Sb .

^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn ,

^{46}Sc , ^{140}La , $^{152\text{m}}\text{Eu}$, ^{153}Sm .

3. SCHMELZEN DER EISPROBEN UND FILTRATION DES SCHMELZWASSERS

Der zu analysierende Eis-Bohrkern wird bis zum Analysenbeginn bei -18°C im gefrorenen Zustand aufbewahrt, um die Kontaminationsgefahr gering zu halten und Adsorptionsverluste auszuschalten. Zur Abtrennung des feinen, im Eis enthaltenen Staubes und kleiner Gesteinstrümmer wird der Bohrkern in einer speziellen Apparatur (Fig. 1) geschmolzen und das Schmelzwasser über zwei Membranfilter verschiedener Porengrössen filtriert. Um während dieser beiden Vorgänge die Probe nicht zu kontaminieren, verwenden wir für Apparateteile, die mit dem Eis resp. mit dem Schmelzwasser in Kontakt kommen, ausschliesslich Quarzglas und Teflon.

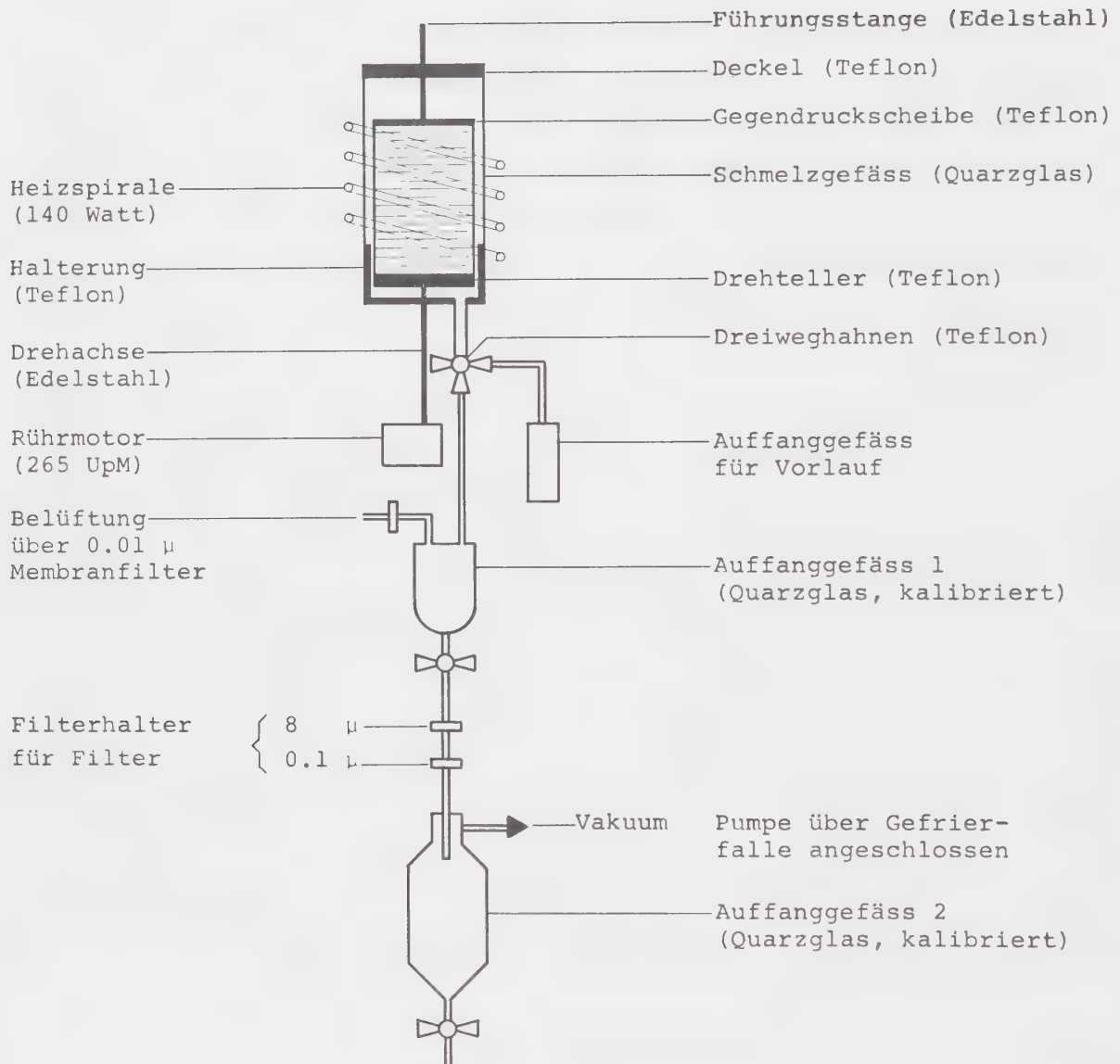
Durchführung :

Ein 15-20 cm langer Eisblock ($\varnothing \sim 7,5$ cm ; Volumen H_2O : 570-770 ml) wird in das Schmelzgefäss eingebracht, das durch eine Heizspirale auf ca. 100°C erwärmt wird. Der Eisblock wird zwecks gleichmässigem Abtrag unter Drehen geschmolzen. Wenn der Bohrkern an seiner Oberfläche durch das Bohrgerät und durch Manipulation während seiner Gewinnung kontaminiert worden ist, müssen solche Oberflächenkontaminationen auf geeignete Weise entfernt werden. Einige Methoden hierzu haben Ragone et al. /38/ erprobt. Um solche Oberflächenkontaminationen nicht in das zu untersuchende Schmelzwasser einzuschleppen, verwenden wir einen Vorlauf von 70-100 ml Wasser. Das im Auffanggefäss 1 (Fig.1) gesammelte Schmelzwasser wird durch Anlegen von Vakuum (~ 700 mm Hg) über die beiden in Tabelle 1 beschriebenen Membranfilter filtriert. Das Filtrat wird im Auffanggefäss 2 gesammelt. Der Zeitaufwand für Schmelzen und gleichzeitige Filtration beträgt für ca. 700 ml Wasser etwa drei Stunden.

Tabelle 1 : Daten der Sartorius-Membranfilter

	Porengrösse	Format	Katalog-Nr.
oberes Filter	8μ	25 mm $\varnothing$	SM 11301
unteres Filter	$0,1\mu$	25 mm $\varnothing$	SM 11309

Figur 1 : Schmelzapparatur



4. DIE GEFRIERTROCKNUNG

4.1 Trägermaterial und Shell-Freezing

400-700 ml filtriertes Eiswasser werden zusammen mit 200 mg NH_4NO_3 (Merck, p.a., Art. 1188) als Trägermaterial für Spurenelemente in einen 4 l-Rundkolben aus Pyrexglas gegeben. Die Zugabe eines Trägermaterials erfolgt, um die bei der Gefriertrocknung resultierenden geringen Rückstände (< 1mg) überhaupt manipulieren zu können. Die Wahl dieses Trägermaterials erfolgt nach folgenden Gesichtspunkten :

- a) Das Trägermaterial soll wasserlöslich sein und bei der Gefriertrocknung in kristalliner Form anfallen.
- b) Das Trägermaterial soll keine störende Matrixaktivität verursachen.
- c) Das Trägermaterial soll keine Verunreinigungen enthalten, damit der Blank tief bleibt.
- d) Die im Wasser bzw. im Gletschereis vorhandenen Spurenelemente sollen sich homogen in dem Trägermaterial verteilen.

Der Kolben wird mit einem Spezialstopfen verschlossen, der zum Anschluss an den Rührmotor dient. Dieser Spezialstopfen ist aus Polypropylen gefertigt und hat ein Belüftungsloch von 2 mm Ø. Die Probe wird in einem Äthanol-Kältebad bei -15 bis -25°C eingefroren, wobei der Kolben langsam in einer Schräglage rotiert (25-50 UpM; sog. Shell-Freezing). Die Einfrierdauer beträgt ca. 20 Minuten. Die Dicke der Eisschicht, die sich gleichmässig an den Kolbenwänden bildet, beträgt etwa 5 mm.

4.2 Die Gefriertrocknungsanlage

Die Gefriertrocknungsanlage (Fig. 2) besteht im Prinzip aus drei Teilen :

- a) die Probenaufnahmevorrichtung, die so angelegt ist, dass gleichzeitig zwei 4 l-Rundkolben aus Pyrexglas an die Anlage angeschlossen werden können.
- b) der Kühlfallenteil, der aus zwei Kühlfallen besteht. Kühlfalle 1 dient zur Aufnahme des wegsublimierten Eises, Gefrierfalle 2 zum Schutz gegen Öl aus der Vakuumpumpe. Beide Fallen werden mit flüssiger Luft gekühlt.

Der Stand der flüssigen Luft wird jeweils mit einem Temperaturfühler überwacht und automatisch konstant gehalten.

c) Die Vakuumpumpe.

Das Vakuum wird durch eine Edwards-Oelrotationspumpe erzeugt.

Spezifikation :

Typ : Edwards ES 150 einstufig

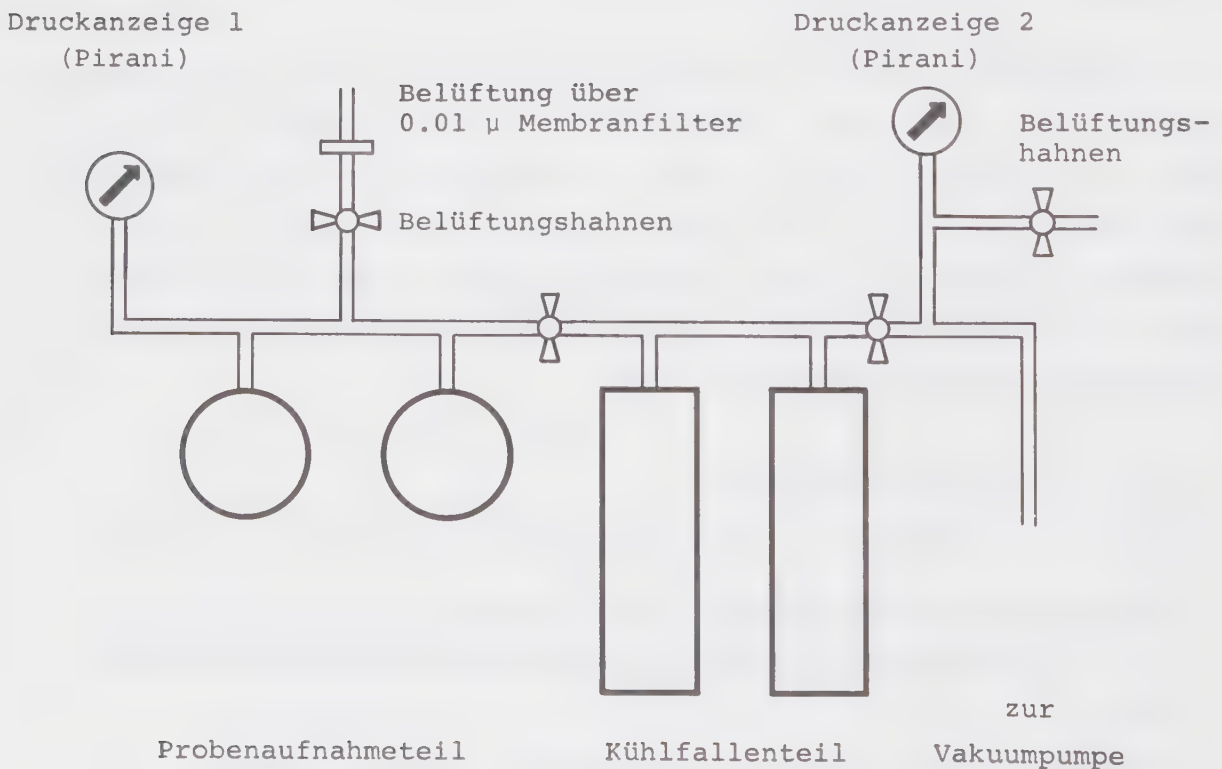
Sauggeschwindigkeit : $9 \text{ m}^3/\text{h} = 150 \text{ l}/\text{min}$.

Endvakuum ohne Gasballast : $5 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$.

mit : $5 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$.

Für die Ueberwachung des Vakuums sind in den Probenaufnahmeteil und in den Saugteil je ein "Edwards Pirani Gauge Head" eingebaut.

Figur 2 : Schema der Gefriertrocknungsanlage



4.3 Der Verlauf der Gefriertrocknung

Zu Beginn unserer Arbeit mit dieser Anlage ist das Probengut in den ersten zwei Stunden immer etwas aufgetaut, wobei nach der Gefriertrocknung an den Kolbenwänden NH_4NO_3 -Krusten zurückblieben, die nur durch Abkratzen entfernt werden konnten. Aus diesem Grunde werden die Vorlagen von unten mit einer Styroporumkleidung umgeben. Der obere Teil des Kolbens wird vor Schutz gegen Wärmeeinstrahlung mit einer Al-Folie abgedeckt. Durch diesen Wärmeschutz bleiben die Proben während der Dauer der Gefriertrocknung in gefrorenem Zustand. Der Druckverlauf während der Gefriertrocknung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Druck am Pirani 2 während der ganzen Zeit relativ konstant ist ($\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Torr) und den Betriebsdruck des Systems anzeigt. Am Pirani 1 misst man den Wasserdampfdruck ($\sim 2 \cdot 10^{-1}$ Torr), der sich über dem gefrorenen, wasserhaltigen Gut einstellt und der über $\sim 24\text{h}$ konstant bleibt. Innerhalb der nächsten sechs Stunden fällt dieser Druck auf den am Pirani 2 gemessenen Betriebsdruck. Diese Druckgleichheit zeigt das Ende der Gefriertrocknung an. Zurück bleibt flockiges NH_4NO_3 , das durch Schwenken des Kolbens zusammengehäuft werden kann. Je nach Luftfeuchtigkeit ist das NH_4NO_3 schwächer oder stärker elektrostatisch geladen. Die Auswaagen an NH_4NO_3 betrugen bei den Eisproben zwischen 62 - 85 % (Mittel: 73.5 %). Das restliche NH_4NO_3 haftete elektrostatisch an den Kolbenwänden. Das absublimierte Wasser fand sich immer zu $> 99\%$ in der Kühlfalle 1 wieder.

4.4 Verpacken der gefriergetrockneten Probe

Nach der Gefriertrocknung wird jeweils ein 4 l-Rundkolben zum Auspacken des Trägermaterials in eine Glove-Box gebracht, um das Trockengut gegen Kontaminationen zu schützen. Mit speziellen Teflon-Trichtern wird der Trockenrückstand in eine kleine Polyäthylen-Bestrahlungsbüchse von 0.4 cm^3 Volumen transferiert. Diese Büchselein zeichnen sich durch einen besonders geringen Gehalt an Spurenelementen aus (Abschnitt 8.1). Durch Auswaage des Trockengutes werden die durch die elektrostatische Haftung an den Wänden des Trocknungsgefäßes verursachten Verluste bestimmt. Auf diese Weise kann später auf die totale Spurenelementmenge in der betreffenden Probe geschlossen werden, wenn wir voraussetzen, dass sich die gelösten Spurenelemente homogen in dem Trägermaterial verteilen (vergl. 4.5).

Es wurde festgestellt, dass eine zusätzliche Trocknung des NH_4NO_3 bei 120°C über 1 h nur eine Gewichtsabnahme von 1 % ergab; daraufhin wurde auf diese Nachtrocknung verzichtet.

4.5 Rekuperation und Reproduzierbarkeit bei der Gefriertrocknung

Um die Eignung der Gefriertrocknung zur Aufbereitung von geschmolzenem Gletschereis zu prüfen, haben wir mit Modellwässern entsprechende Versuche durchgeführt.

Bei der Herstellung dieser Modellwässer wurden folgende Punkte beachtet :

- a) Verwendung von bidestilliertem Wasser.
- b) Geeignete Vorbehandlung der Gefässe zur Vermeidung von Adsorptionen bzw. Kontaminationen.

Zu diesem Zweck wurden die Glaskolben für die Gefriertrocknung nach jeder Aufbereitung zuerst mit bidestilliertem Wasser und konzentrierter HNO_3 ausgespült und dann mit 300 ml HNO_3 konz., p.a., am Rückfluss ausgekocht. Danach wurden die Kolben wieder mit H_2O -bidest. und schliesslich noch mit Aceton puriss., p.a. (Fluka, Art. 00 570), ausgespült. Nach dem Trocknen wurden die Kolben in Polyäthylenbeuteln eingeschweisst und bis zu ihrem Gebrauch darin aufbewahrt.

- c) Verwendung von suprapuren Reagenzien.

Die Experimente zur Bestimmung der Rekuperation und der Reproduzierbarkeit wurden wie folgt durchgeführt :

5 Litern bidestilliertem Wasser wurden bestimmte Mengen der zu untersuchenden Elemente als radioaktive Tracer einerseits und als inaktive Lösungen andererseits zugesetzt. Anschliessend wurden in der Regel jeweils sechs Aliquots à 500 ml gefriergetrocknet und analysiert. Das pH der so hergestellten Wässer lag zwischen 4.5 bis 5. Im Falle von Al und Eu wurde eine Serie von Wässern hergestellt, die pH-Werte von 4.9 - 7.1 aufwiesen, um die pH-Abhängigkeit der Rekuperation dieser beiden Elemente zu überprüfen.

- a) Tracerexperimente : dem Wasser wurden vor der Gefriertrocknung radioaktive Tracer zugesetzt und die Aktivität des Trockengutes mit der zugesetzten Aktivität verglichen.

b) Aktivierungsexperimente : dem Wasser wurden vor der Gefriertrocknung geringe Mengen von inaktiven Metallsalzlösungen zugesetzt und im Trockengut dieselben Elemente durch Neutronenaktivierung bestimmt. Die Messung der induzierten Aktivitäten erfolgte entweder zerstörungsfrei (INAA) oder nach chemischer Abtrennung (NAA).

Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Werte in Klammern geben die Zahl der Untersuchungen an.

Die Rekuperation der untersuchten Elemente liegt mit Ausnahme von Cl und Br genügend nahe bei 1. Die relative Standardabweichung ist im allgemeinen $<10\%$.

Ein Vergleich unserer Werte mit den von Harrison et al./30/ gefundenen zeigt eine gute Uebereinstimmung. Cl und Br gehen bei dem von uns gewählten pH von 5.5 offensichtlich teilweise durch Verflüchtigung verloren; Cl- und Br-Tracer konnten bei den entsprechenden Versuchen in der Kühlfalle nachgewiesen werden. Harrison findet für Jod eine Rekuperation von $68 \pm 21 \%$ bei einem pH der wässrigen Lösung von 1.5. Dies bestätigt unsere Beobachtung, dass Halogene in saurem Medium bei der Gefriertrocknung flüchtig sind. Für das Br findet Harrison eine vollständige Rekuperation, weil die gefriergetrocknete wässrige Lösung nicht angesäuert war.

Auf Grund unserer Ergebnisse werden die bei der Eisanalyse ermittelten Cl- und Br-Resultate mit dem Faktor 0.485, resp. 0.560 korrigiert; für alle übrigen Elemente wird eine vollständige Rekuperation angenommen.

Die vermutete pH-Abhängigkeit der Rekuperation von Al und Eu ist bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 10 % nur im Falle des Al signifikant. Bei einem pH von 5.5, wie er bei den Eisproben angetroffen wird, ergibt sich für das Al eine Rekuperation von 97 %.

Tabelle 2 : Rekuperation bei der Gefriertrocknung

Element	Menge in 500 ml H ₂ O µg	Rekuperation, STD	Art des Experimentes	Literatur /30/ Rekuperation, STD
Na	4.8	0.85, 0.91	Tracer	0.97 ± 0.02
	4.8	0.85 ± 0.07 (3)	INAA	
Al	6.6	1.00, 0.80	INAA	
	6.6	0.98 ± 0.01 (4)	INAA	
	66.5	0.92 ± 0.09 (8)	INAA	
Cl	100	0.53 ± 0.15 (6)	INAA	
	35.5	0.44 ± 0.05 (4)	Tracer	
K	80	1.00 ± 0.10 (12)	INAA	
	107	0.90, 0.99	Tracer	
Ca	580	1.05 ± 0.05 (6)	INAA	
Sc	10	0.96 ± 0.04 (4)	INAA	0.98 ± 0.04
Mn	0.3	0.99 ± 0.05 (8)	INAA	
Co	3	0.94, 1.01	Tracer	
	3,9	1.04 ± 0.04 (4)	NAA	0.97 ± 0.02
	39	0.98 ± 0.02 (4)	NAA	
Cu		nicht untersucht		
Zn	18	0.96 ± 0.04 (8)	NAA	
	151	0.95, 1.02	Tracer	1.03
As		nicht untersucht		0.96 ± 0.02

Element	Menge in 500 ml H ₂ O µg	Rekuperation, STD	Art des Experimentes	Literatur /39/ Rekuperation, STD
Br	3	0.55 ± 0.12 (6)	INAA	0.99 ± 0.02
	14	0.56 ± 0.04 (4)	Tracer	
Mo		nicht untersucht		
Cd	1	0.94, 0.96	Tracer	
	8	0.97 ± 0.07 (8)	NAA	1.02 ± 0.08
Sb	0.03	0.92, 0.97	Tracer	
	0.4	1.16 ± 0.04 (8)	NAA	0.99 ± 0.01
Sm	0.004	0.88, 0.97	Tracer	
Eu	0.02	1.03 ± 0.09 (6)	INAA	
Au	0.23	0.94, 0.97	Tracer	0.94 ± 0.01

5. DIE NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

Die Aktivierungsanalyse beruht auf folgendem Prinzip :

Durch Bestrahlung des zu analysierenden Materials mit thermischen Reaktor-neutronen werden aus den verschiedenen Elementen radioaktive Isotope gebildet, deren Aktivitäten sich für jedes Isotop nach Bestimmung der Energie oder der Halbwertszeit des Zerfalls getrennt messen lassen.

Reaktionsgleichung :



Die erzeugte Aktivität lässt sich nach der Aktivierungsgleichung berechnen:

$$D = N \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot (1 - e^{-\lambda T_1}) \cdot e^{-\lambda T_2}$$

D = erzeugte Aktivität des Radionuklids $\begin{array}{c} A+1 \\ Z \end{array} X$

Φ = Neutronenflussdichte

σ = Wirkungsquerschnitt

λ = Zerfallskonstante des entstehenden Nuklids $\begin{array}{c} A+1 \\ Z \end{array} X$

N = Zahl der bestrahlten Atome des Nuklids $\begin{array}{c} A \\ Z \end{array} X$

T_1 = Bestrahlungszeit

T_2 = Abklingzeit

Nach dieser Gleichung lässt sich, wenn die Neutronenflussdichte, der Reaktionsquerschnitt, die Bestrahlungszeit und die Halbwertszeit des entstehenden Nuklids bekannt sind, durch eine Messung der absoluten Aktivität eines Nuklids die Menge der ursprünglich vorhandenen Ausgangskerne berechnen. Da die Neutronenflussdichte und der Reaktionsquerschnitt normalerweise nicht sehr genau bekannt sind und die absolute Bestimmung einer Aktivität immer auf Schwierigkeiten stösst, verfährt man so, dass man zusammen mit der Analysenprobe eine Vergleichsprobe bestrahlt (sog. Standardprobe), die eine bekannte Menge der zu bestimmenden Elemente enthält.

5.1 Aktivierungs-, Abkling- und Messzeiten, Abschätzung der Empfindlichkeit und der Nachweisgrenze

Die Bestrahlungszeit und die Abklingzeit werden neben der Forderung nach einer möglichst hohen Empfindlichkeit hauptsächlich durch die Forderung bestimmt, dass das γ -Spektrum die einzelnen Aktivitäten in einem ausgewogenen Verhältnis zueinander enthält. Die Messzeit ist einerseits durch die Halbwertszeit der kürzerlebigen Nuklide bestimmt, andererseits durch die Forderung, dass der kleinste auszuwertende Photopeak möglichst viele Impulse enthalten soll.

Tabelle 3 enthält die Bestrahlungs- und Messbedingungen und die Nuklide, auf die die γ -Spektren regelmässig abgefragt wurden. Ausserdem sind die Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen angegeben, wie sie für die Analyse der Eisbohrkerne angetroffen wurden. Die Messungen 1-4 erfolgen zerstörungsfrei, die Messungen 5-9 nach der chemischen Gruppentrennung (Abschnitt 7).

Weitere Erläuterungen zu der Tabelle 3 :

Kol. 3 Bestrahlungsposition

A: Bestrahlungsposition des pneumatischen Transfersystems zum Reaktor Saphir

thermischer Fluss: $\sim 8 \cdot 10^{12}$ n/cm²s (bei 5 MW)

thermischer Fluss / schneller Fluss: ~ 16

B: Bestrahlungsposition des pneumatischen Transfersystems zum Reaktor Diorit

thermischer Fluss: $\sim 4 \cdot 10^{13}$ n/cm²s (bei 18 MW)

thermischer Fluss / schneller Fluss: ~ 20

C: Bestrahlung in Position R8-14DI im Graphitreflektor des Reaktors Diorit

thermischer Fluss: $\sim 6 \cdot 10^{12}$ n/cm²s (bei 18 MW)

thermischer Fluss / schneller Fluss: ~ 3000

Kol. 6 Spezifikation der Detektoren siehe Abschnitt 5.3

Kol. 7 Messgeometrie, nur für "Getac"-Diode

Fach X	Entfernung von Detektoroberfläche cm	Umrechnungsfaktor Fach X/Fach 1
1	1	1.000
2	4	0.379
3	7	0.196

Kol. 11 Halbwertszeiten }
 und } sind /39/ entnommen
 Kol. 12 γ -Energien }

Kol. 13 Die Empfindlichkeit (cpm EOB/ μ g) bezieht sich auf das Bestrahlungs-
 ende der Probe und den jeweils spezifizierten Detektor.

Kol. 15 Die Nachweisgrenze wird hier so definiert, dass sie gleich 3 mal der
 Standardabweichung des Compton-Untergrundes an der Stelle der Mess-
 linie ist, wobei sich dieser Untergrund auf eine Eisprobe bezieht,
 die in ihrer Zusammensetzung den durchschnittlichen bei den Eisana-
 lysen angetroffenen Verhältnissen entspricht.

Kol. 17 Ausser der in der Tabelle 3 aufgeführten Nuklide fanden wir bei der
 Analyse unserer Eisproben noch folgende Isotope, auf deren Auswertung
 verzichtet wurde :

^{27}Mg , ^{51}Ti , ^{72}Ga , ^{143}Ce , ^{175}Yb , ^{177}Lu , ^{187}W und ^{198}Au .

Mg, Ti, Ga und die aufgeführten Seltenen Erden wurden nur gelegentlich
 gefunden. W und Au liessen sich in allen Eisproben nachweisen; W konnte
 nicht quantitativ extrahiert werden und Au verteilte sich in mehrere
 Fraktionen.

Tabelle 3 : Aktivierungs-, Abkling- und Messzeiten,

Abschätzung der Empfindlichkeit und der Nachweisgrenze

Bestrahlung				Messung													
Nr	Dauer [m]	Bestrah- lungs- position	integrale Neutronen- dosis [n/cm ²] (4)	Nr	Detektor	Mess- geometrie	Abkling- zeit	Messdauer	Nuklid	T _{1/2}	ausgewertete γ-Linie [keV] (12)	Empfind- lichkeit cpm μg ⁻¹ , EOB (13)	während der Messzeit pro μg registrier- te Impulse (14)	Nachweis- grenze [μg] (15)	(16)	weitere beobachtete Nuklide (17)	
1	5	A	2.4 • 10 ¹⁵	1	1	Fach 1	1.5 m	2.5 m	²⁸ Al ⁵² V	2.25 m 3.75 m	1778.8 1434.3	10400 110500	11400 101000	3 • 10 ⁻² 1.4 • 10 ⁻³	zerstörungsfreie Bestimmung	51 Ti	
2	12	B	2.88 • 10 ¹⁶	2	1	Fach 2	4.5 m	4 m	⁴⁹ Ca	8.70 m	3084.4	11.6	27	2		27 Mg	
				3	1	Fach 2	50 m	10 m	³⁸ Cl ⁵⁶ Mn	37.3 m 2.58 h	1642.4 846.6	140 22800	500 180000	3 • 10 ⁻¹ 1 • 10 ⁻³			
				4	1	Fach 1	6 h	10 m	²⁴ Na ⁴² K ⁸² Br	15.0 h 12.4 h 35.4 h	1368.5 1524.7 554.3	770 16 785	5800 110 7000	4 • 10 ⁻² 2 4 • 10 ⁻²			
3	510	C	2 • 10 ¹⁷	5	2	Well	14 h	10 m	⁶⁴ Cu	12.8 h	511.0	36750	180700	1 • 10 ⁻³	Bestimmung nach chemischer Gruppensextraktion	187, 198 W, Au	
				6	3 h		⁶⁵ Zn ^{69m} Zn ^{99m} Tc ¹¹⁵ Cd ¹¹⁵ Cd	243.8 d 13.8 h 66.2 h 53.5 h 53.5 h	1115.5 438.9 140.5 336.3 527.8	17 1060 2300 1170 390	3060 18500 256000 115300 38400	2 • 10 ⁻² 4 • 10 ⁻³ 1 • 10 ⁻³ 1 • 10 ⁻³ 3 • 10 ⁻³	187, 198 W, Au				
				7	1 h		⁷⁶ As ¹²² Sb	26.3 h 64.8 h	559.1 564.1	47500 65000	1851000 3290000	1 • 10 ⁻⁴ 5 • 10 ⁻⁵	187, 198 W, Au				
				8	5 h		⁵⁹ Fe ⁶⁰ Co ⁶⁵ Zn	44.6 d 5.3 a 243.8 d	1099.3 1332.5 1115.5	1.34 315 17	400 94500 5100	2 • 10 ⁻¹ 1 • 10 ⁻⁴ 2 • 10 ⁻²	187 W				
				9	4 h	⁴⁶ Sc ¹⁴⁰ La ^{152m} Eu ¹⁵³ Sm	83.9 d 40.3 h 9.3 h 46.8 h	889.3 467.0 121.8 103.2	11200 28700 3.6 • 10 ⁶ 812000	2620000 1997000 4051000 67100000	4 • 10 ⁻⁵ 4 • 10 ⁻⁵ 7 • 10 ⁻⁵ 2 • 10 ⁻⁵	72Ga, 143Ce 175Yb, 177Lu					

5.2 Störreaktionen

Wenn die bei der Aktivierungsanalyse gemessene Aktivität nicht ausschliesslich durch (n, γ)-Reaktionen erzeugt wird, sondern auch Anteile von (n,p), (n, α) oder (n,f)-Prozessen enthält, so wird ein zu hohes Resultat erhalten; es handelt sich hier um die sogenannten Interferenzen 1. Art. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Aktivitäten können praktisch nur ^{28}Al durch $^{28}\text{Si}(n,p)$ ^{28}Al und ^{140}La durch $^{235}\text{U}(n,f)$ $^{140}\text{Ba} \xrightarrow{\beta^-} ^{140}\text{La}$ solcherart gestört sein.

Für das Verhältnis $\frac{^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}}{^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}}$ wurde für die hier verwendete Bestrahlungsposition ein Wert von $4 \cdot 10^{-3}$ gemessen /40/; wenn wir voraussetzen, dass das Si/Al-Konzentrationsverhältnis in unseren Proben demjenigen der Erdkruste entspricht, so ergibt sich, dass der gemessene Al-Wert um < 2 % zu hoch ist.

Dass das gemessene ^{140}La nur zu einem verschwindend kleinen Teil von der U (n,f)-Reaktion herrührt, geht aus folgendem hervor : Bei der chemischen Abtrennung von ^{140}La wird allfällig gebildetes ^{140}Ba z.T. mitextrahiert; die Präsenz von ^{140}Ba müsste sich dann so auswirken, dass die Aktivität von ^{140}La nicht mit seiner Halbwertszeit von 40 h zerfällt, sondern durch ein transientes Gleichgewicht läuft. Dies wurde nicht festgestellt.

5.3 γ -Spektrometrie

Detektor 1:

Detektor:	Ge(Li) Diode, Getac, GTCW-61 - 20
Vorverstärker:	Canberra 970
Verstärker:	Ortec 471
Auflösung:	FWHM bei 1332 keV: 2.0 keV
Ansprechvermögen:	$3 \cdot 10^{-3}$ auf Fach 1 für 1332 keV

Detektor 2:

Detektor:	64 cm ³ Ge(Li) Bohrlochdiode, Schlumberger "Well", Modell: DGL 10 E
Abmessungen des Well:	$\varnothing = 10$ mm, Tiefe = 50 mm, Messvolumen = 3 ml
Vorverstärker:	Saip-Schlumberger, Modell PSC 741

Verstärker: Ortec 472
Auflösung: FWHM bei 1332 keV : 2,7 keV
Ansprechvermögen: $3,7 \cdot 10^{-2}$ im Well für 1332 keV

Mehrkanal-
analysator : Didac 4000 von Intertechnique mit 100 MHz ADC,
für beide Detektoren

Digitale Ausgabe: -Parallel: Schnelldrucker Imprimante 212
(20 Zeilen/sec.)
-Serie: Ampex Type Memory System TMZ MB 101
mit Interface KB 120 von Intertechnique

5.4 Die Auswertung der γ -Spektren

Die auf Magnetband gespeicherten Spektren werden mit dem Rechenprogramm JANE auf einer CDC 6500/6600-Computeranlage ausgewertet.

Die γ -Spektren werden auf die in Tabelle 3, Kol.12 angeführten γ -Linien abgefragt; das Programm führt folgende Berechnungen aus:

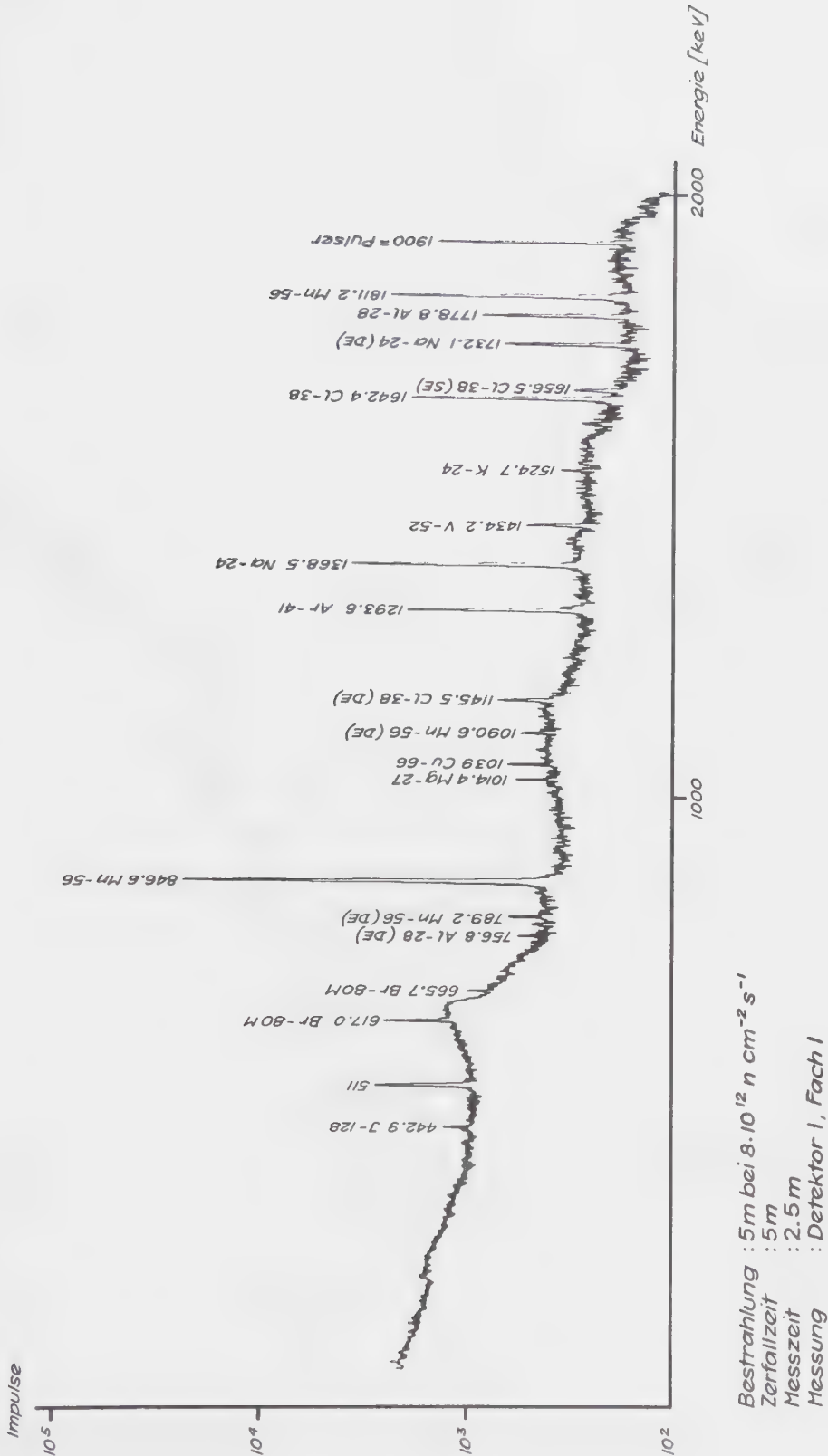
- a) Ermittlung der genauen Linienparameter (FWHM, Zentroid, Peakfläche = Integral der Gaussfunktion, Aktivität = Peakfläche/Messzeit) durch iteratives Anpassen einer Gaussfunktion oder einer modifizierten Gaussfunktion an die experimentellen Daten. Die Daten sind alle mit ihrem Fehler versehen.
- b) Korrektur des Zerfalls vor Messbeginn und während der Messung.
- c) Bestimmung der Konzentration eines ausgewählten Nuklids durch Vergleich mit einem mitbestrahlten Standard.
Koinzidenzverluste in den einzelnen Spektren werden durch die Pulsermethode korrigiert, wobei vorausgesetzt wird, dass ein in den Vorverstärker eingespiesenes Pulser signal dieselben relativen Verluste durch zufällige Koinzidenzen erleidet wie eine reelle γ -Linie.

Ausführliche Beschreibungen über den Aufbau des Rechenprogrammes und über einzelne Teilprogramme enthalten /41/ und /42/.

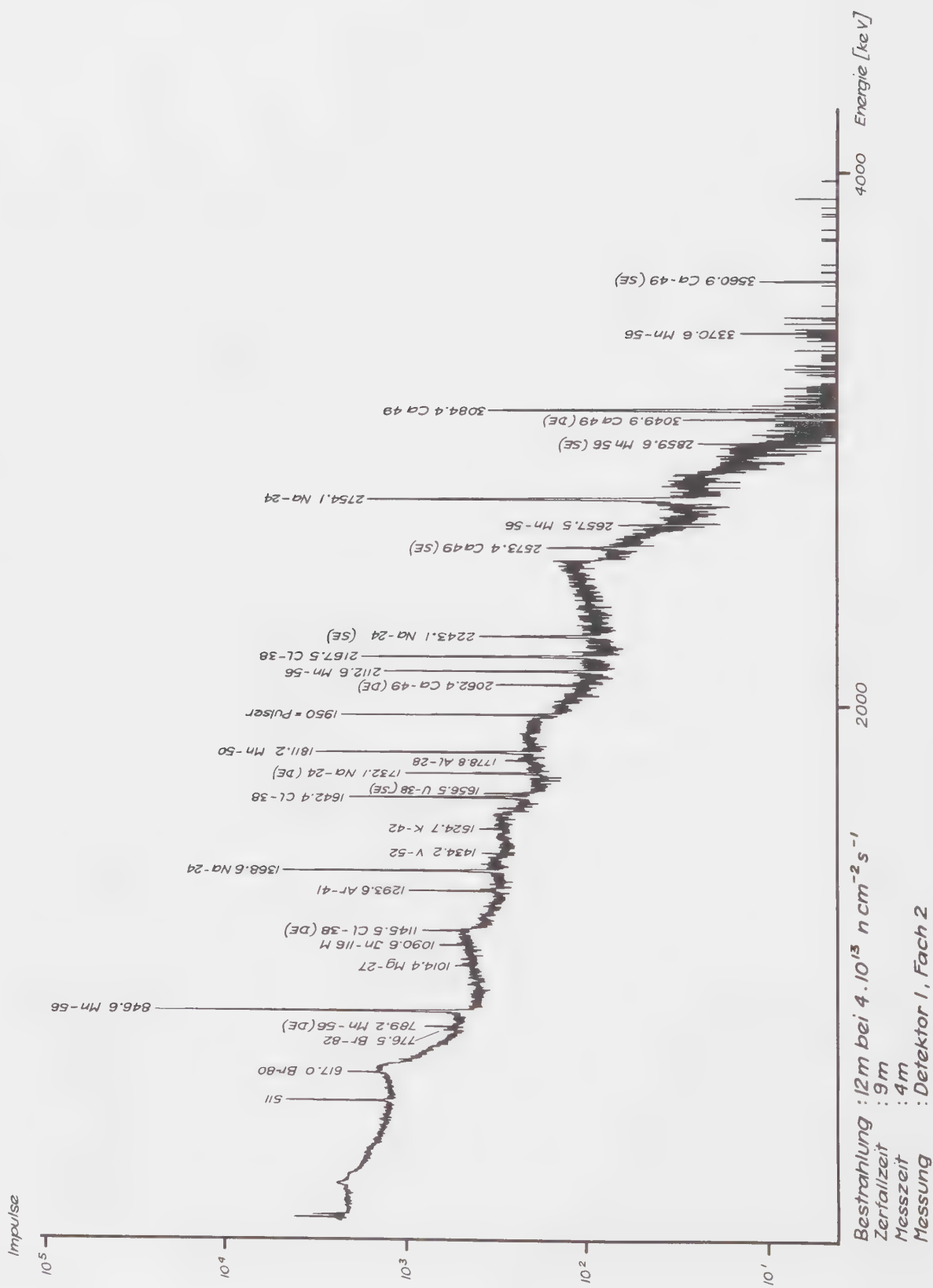
Die Zuordnung der einzelnen γ -Linien zu bestimmten Nukliden konnte im allgemeinen mit Sicherheit gemacht werden, da die Messungen 1-8 relativ einfache γ -Spektren lieferten. Das Spektrum der 9. Messung (HDEHP-Fraktion) dagegen war relativ linienreich; durch eine Verfolgung des Zerfalls einer repräsentativen Probe über drei Tage wurde insbesondere festgestellt, dass die Zuordnung von 103 keV zu ^{153}Sm richtig ist und dass der Beitrag des ^{152}Eu ($\tau_{1/2} = 12\text{a}$) zur Linie von 122 keV verschwindend klein ist gegenüber dem Beitrag des $^{152\text{m}}\text{Eu}$ ($\tau_{1/2} = 9.3\text{ h}$).

In den Figuren 3-11 sind die γ -Spektren der 9 verschiedenen Messungen einer repräsentativen Gletschereisprobe dargestellt.

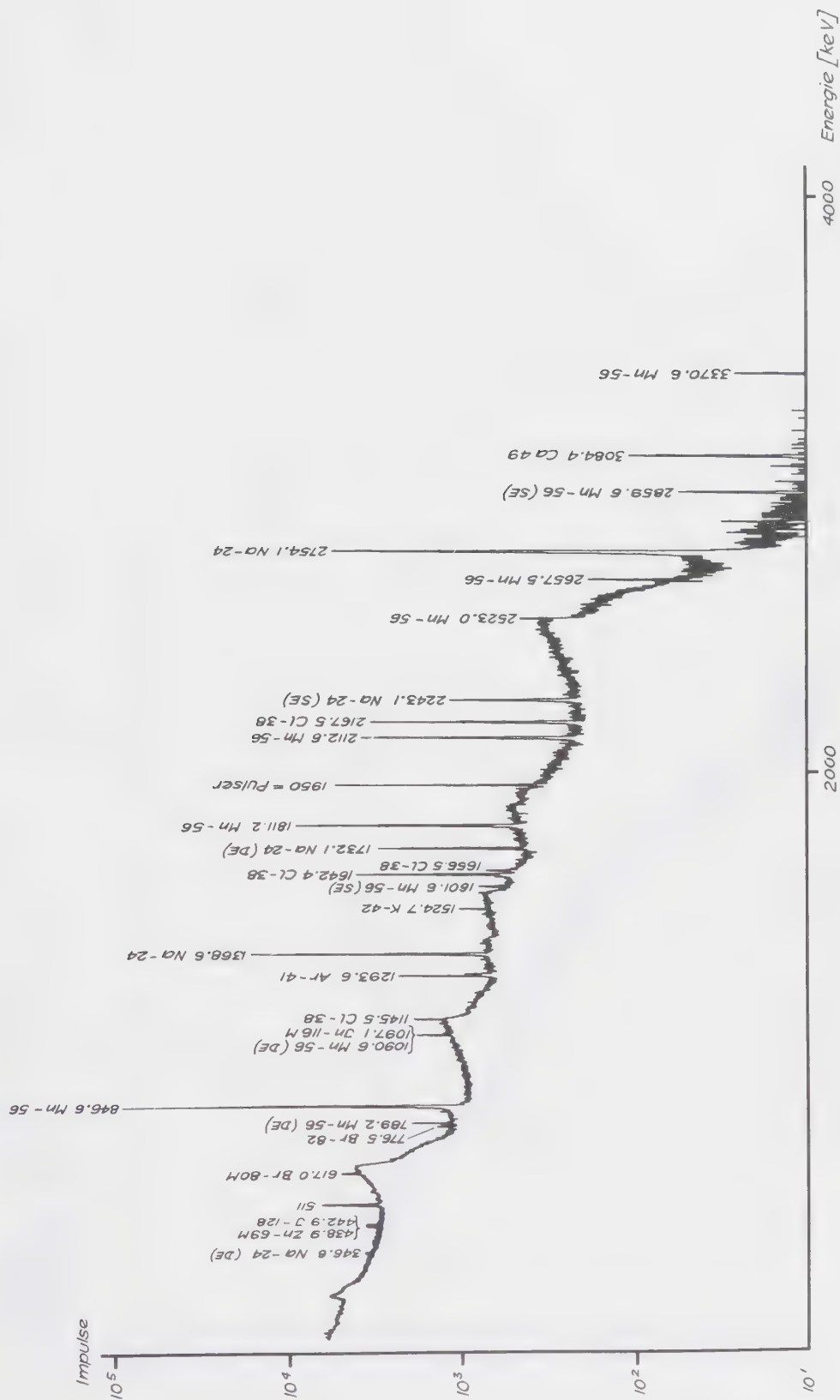
Figur 3: γ -Spektrum der Messung 1 (Gesamtprobe)



Figur 4: γ -Spektrum der Messung 2 (Gesamtprobe)

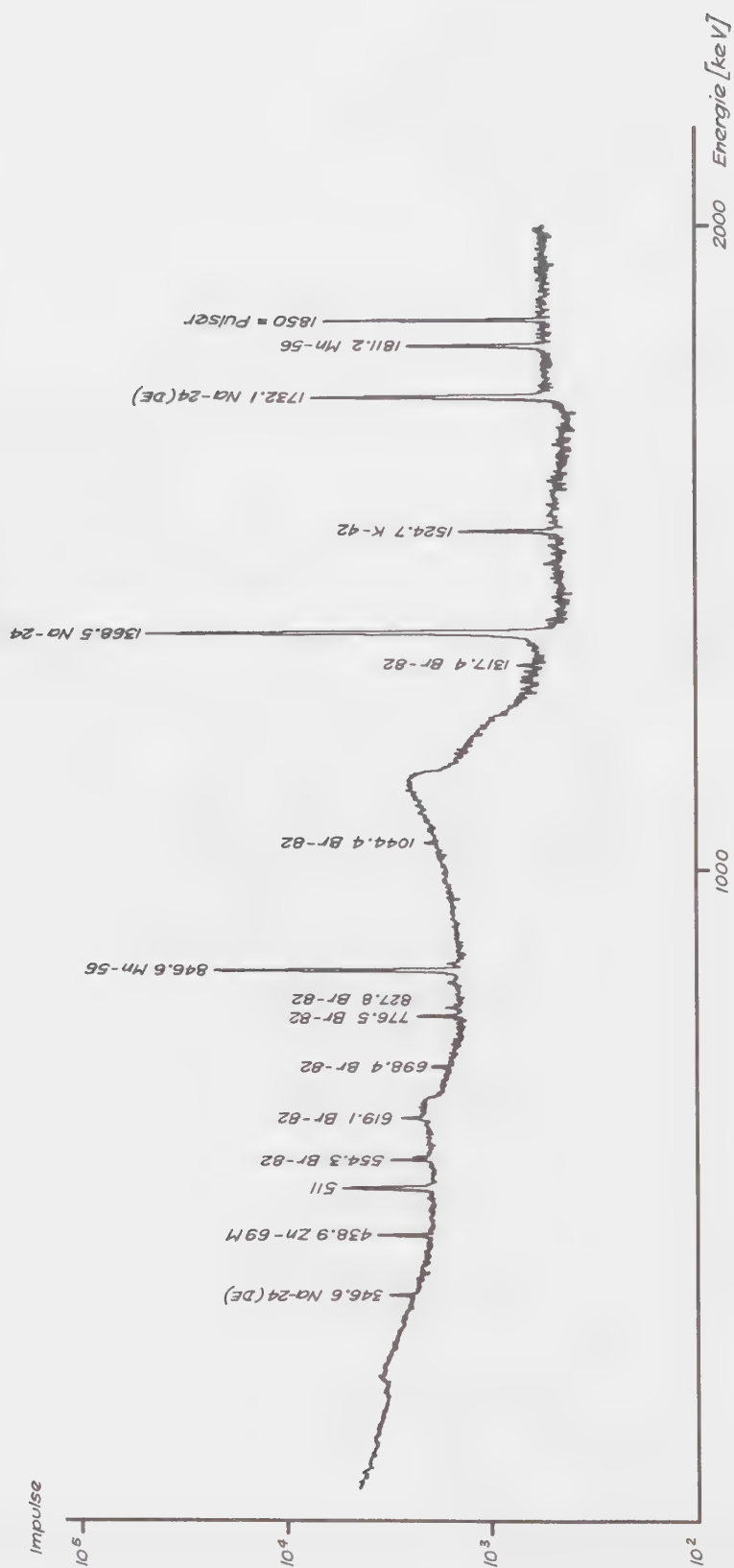


Figur 5: γ -Spektrum der Messung 3 (Gesamtprobe)



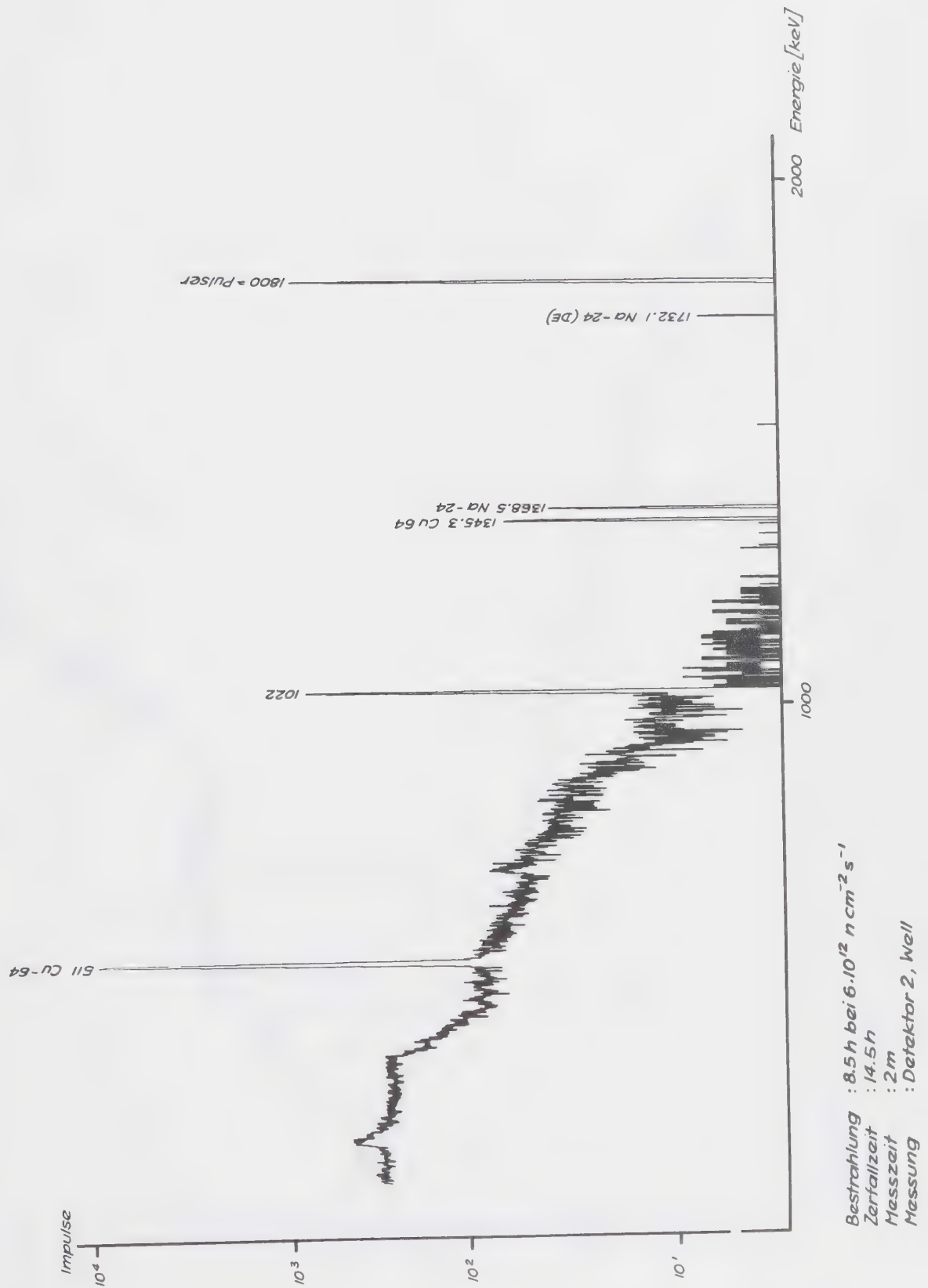
Bestrahlung : $12 \text{ m bei } 4 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 Zerfallzeit : 38 m
 Messzeit : 10 m
 Messung : Detektor 1, Fach 2

Figur 6: γ -Spektrum der Messung 4 (Gesamtprobe)

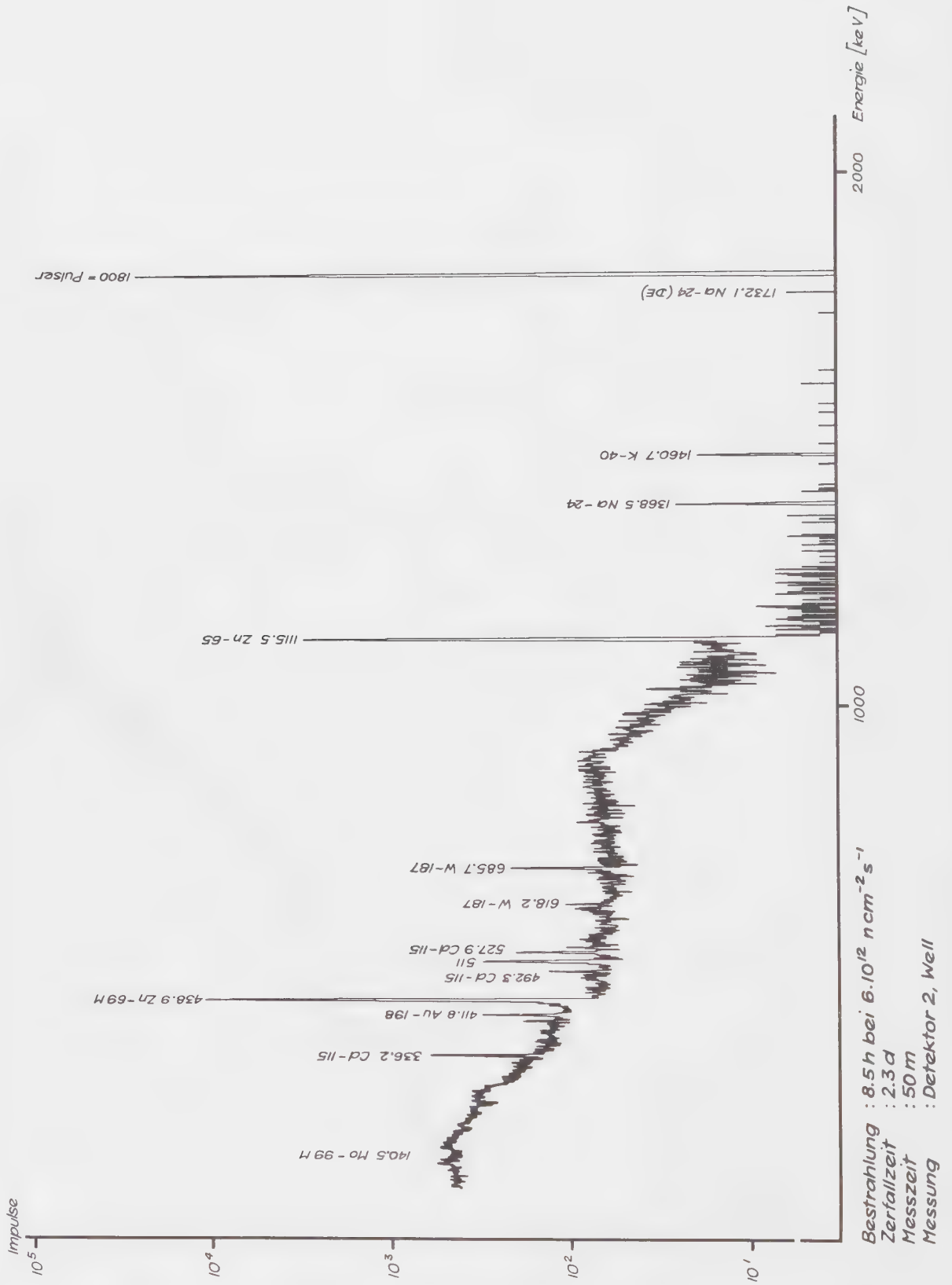


Bestrahlung : $12\text{ m bei } 4 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 Zerfallzeit : 11.7 h
 Messzeit : 10 m
 Messung : Detektor 1, Fach 1

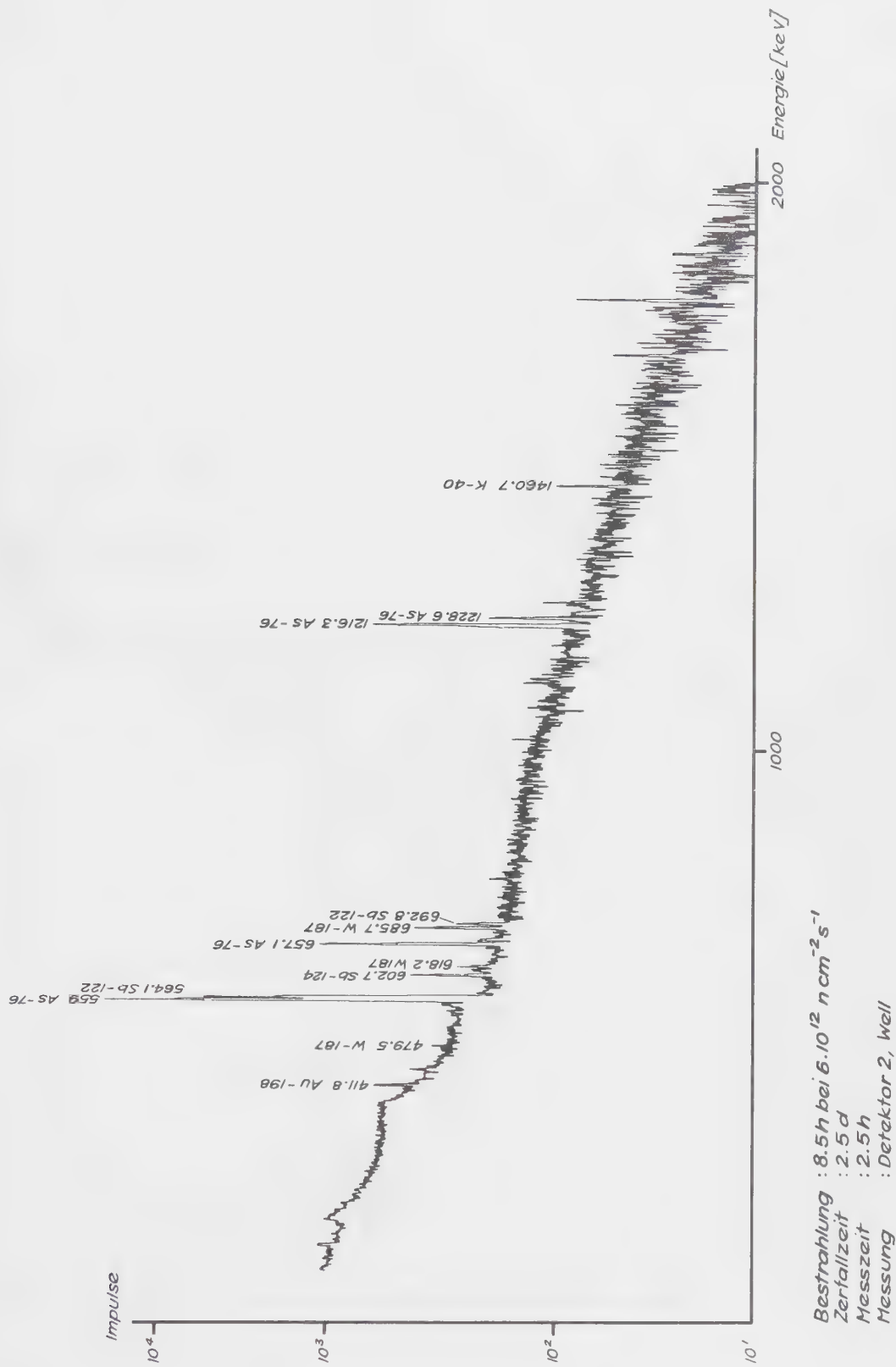
Figur 7: γ -Spektrum der Messung 5 ($\text{Bi}(\text{DDC})_3$ -Fraktion)



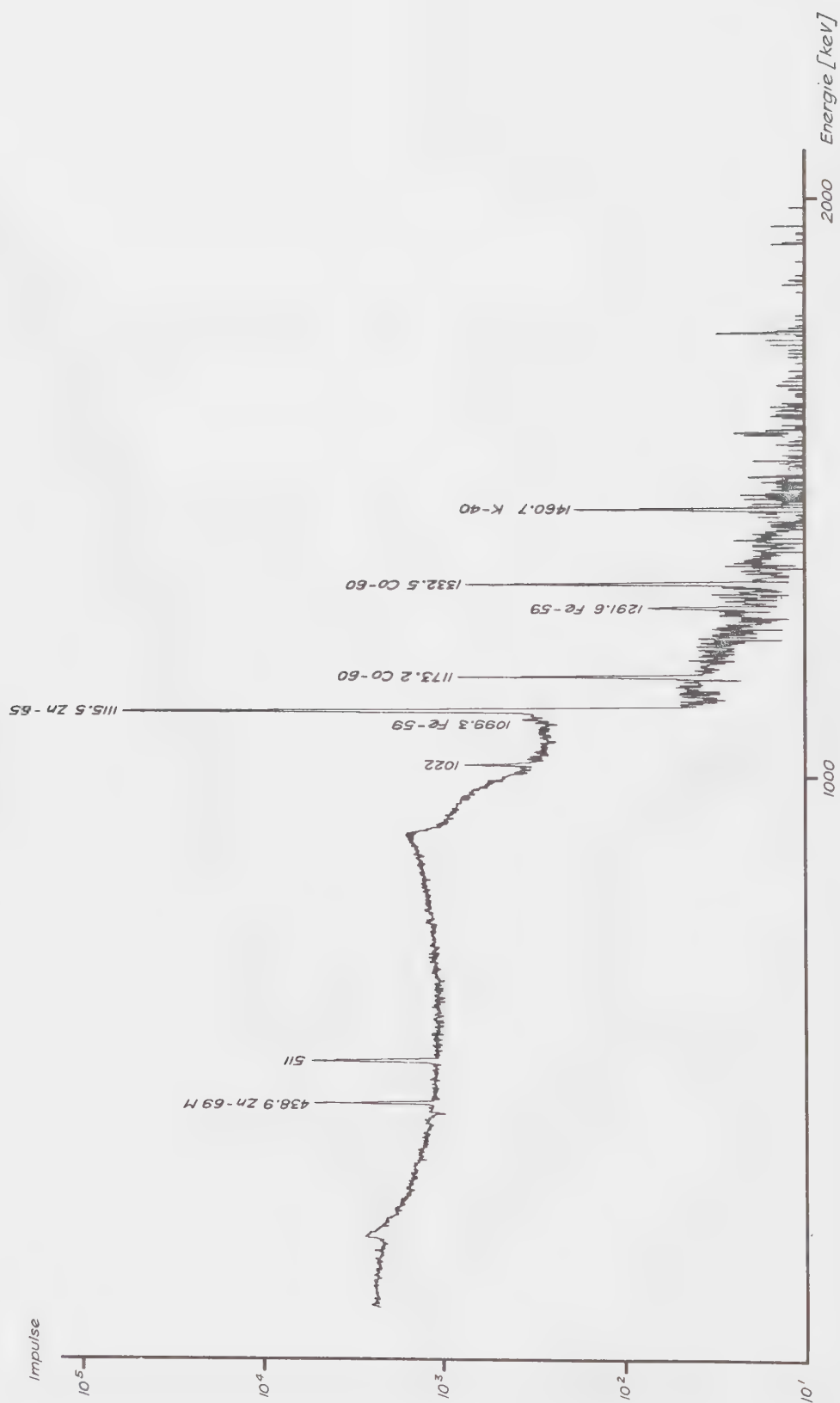
Figur 8: γ -Spektrum der Messung 6 ($\text{Zn}(\text{DDC})_2$ -Fraktion)



Figur 9: γ -Spektrum der Messung 7 ($\text{Zn}(\text{DDC})_2$ -Fraktion, extrahiert aus der reduzierten wässrigen Phase)

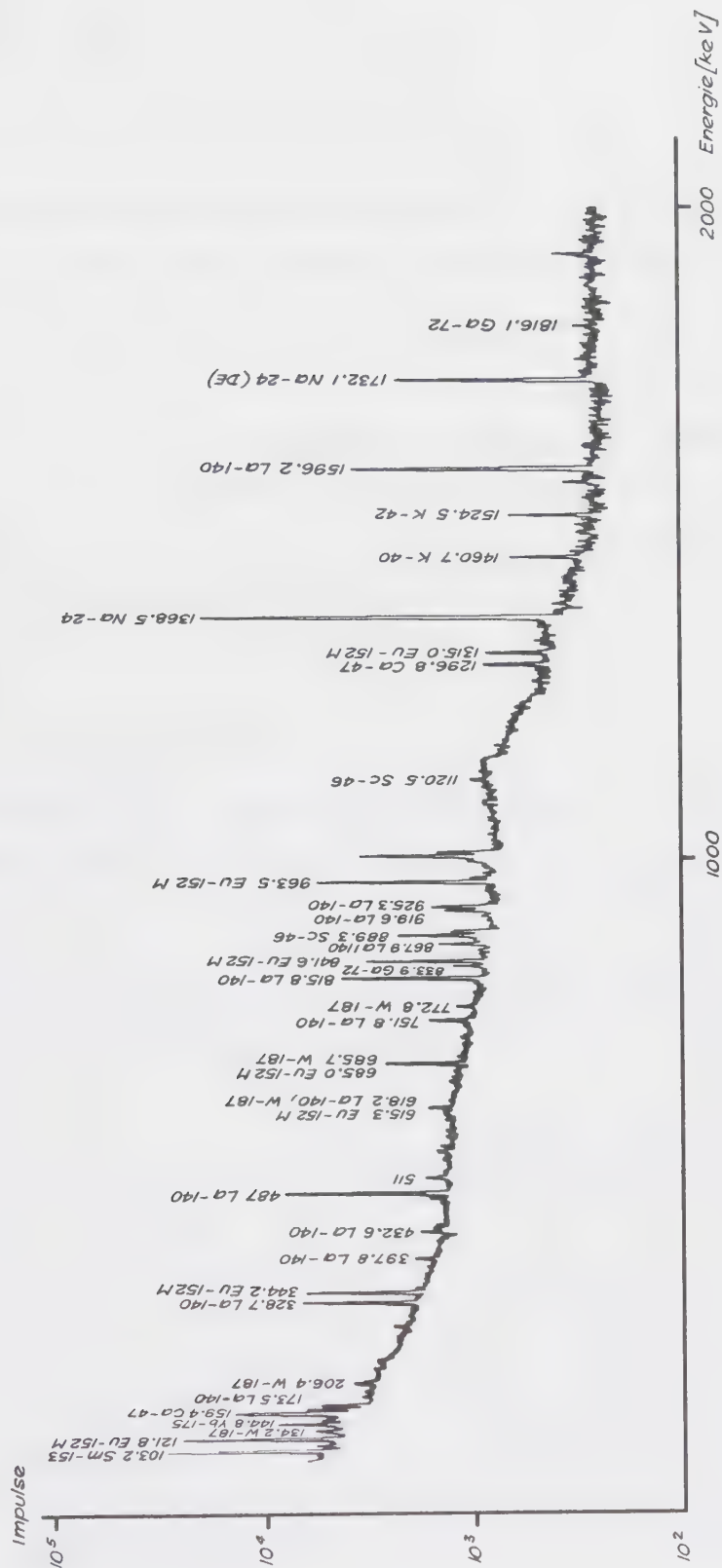


Figur 10: γ -Spektrum der Messung 8 ($\text{NH}_4(\text{DDC})$ -Fraktion)



Bestrahlung : $8.5 \text{ h bei } 6 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 Zerfallzeit : 5.5 d
 Messzeit : 6 h
 Messung : Detektor 2, well

Figur 11: γ -Spektrum der Messung 9 (HDEHP-Fraktion)



Bestrahlung : $8.5 \text{ h bei } 6.10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Zerfallzeit : 16.7 h
Messzeit : 12 h
Messung : Detektor 2, Well

6. DIE STANDARDS

6.1 Allgemeines

Als Bezugsstandard bei der Aktivierungsanalyse werden zwei Multielementstandards auf NH_4NO_3 -Basis verwendet; dadurch wird erreicht:

- 1) Platzersparnis in der Bestrahlungsbüchse gegenüber der Verwendung von Einzelstandards.
- 2) Gleiche Matrix in Probe und Standard.
- 3) Gleiche Messgeometrie von Probe und Standard.

Standard I enthält diejenigen Elemente, die in der gefriergetrockneten Ammoniumnitratprobe zerstörungsfrei bestimmt werden (Al, Ca, Cl, Mn, Na, K).

Standard II enthält diejenigen Spurenelemente, die nach der chemischen Abtrennung bestimmt werden (Sc, Co, Cu, Zn, As, Cd, Mo, Sb, Sm).

Die Mengen der einzelnen Elemente in je 200 mg Standard werden so gewählt, dass bei den in 5.1 angegebenen Bestrahlungs- und Messbedingungen jede interessierende γ -Linie ca. 10^4 Impulse enthält. Die entsprechenden Mengen sind in Tabelle 4 verzeichnet.

Standard I wird nach der Bestrahlung jeweils direkt zur Messung gebracht; Standard II wird in 3 ml H_2O aufgelöst und 2 Tage nach Bestrahlungsende gemessen.

6.2 Die Herstellung der Standards

In einem Teflonbecher werden zu 20 g NH_4NO_3 (Merck, p.a., Art. 1188) die entsprechenden Elementmengen in Form von Metallsalz-Lösungen zupipettiert. Die Mischung wird langsam auf 160°C erhitzt und ca. 1 h auf dieser Temperatur gehalten. Um eine Entmischung bei der Abkühlung zu vermeiden, wird die Schmelze in flüssigem N_2 abgeschreckt. Der resultierende Schmelzkuchen wird in einem sauberen Achatmörser fein zerrieben. Je 200 mg des Pulvers werden analog der Trockengutprobe in 0.4 cm^3 Polyäthylenbüchselein eingewogen.

6.3 Ueberprüfung der Homogenität und des Gehaltes der Standards

Zur Ueberprüfung der Homogenität werden acht Standards I bzw. sechs Standards II nach den in 5.1 aufgestellten Bedingungen bestrahlt und gemessen.

Die aus der Vorlage berechneten Konzentrationen werden mit reinen Referenzstandards (Auftropfen und Verdampfen von Lösungen der einzelnen Elemente auf Papier in kleinen Polyäthylenbüchsen) überprüft.

Die Resultate sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Daraus lässt sich schliessen,

- dass die beiden Standards bei Einwaagen von 200 mg innerhalb des Auswertefehlers homogen sind (Kol. 4 und 5) (mögliche Ausnahme: Mn),
- dass bei der Herstellung der Standards keine nennenswerten Verluste der zugesetzten Elemente aufgetreten sind (Kol. 6).

6.4 Im Standard nicht enthaltene Elemente

Im Verlauf der Analysen des Trockengutes ergab es sich, dass auch die in den Standards nicht enthaltenen Elemente V, Br, Fe, La und Eu erfasst werden konnten. Zu ihrer quantitativen Bestimmung wurden die Verhältnisse der Empfindlichkeiten $^{51}\text{V}/^{28}\text{Al}$, $^{82}\text{Br}/^{24}\text{Na}$, $^{59}\text{Fe}/^{60}\text{Co}$, $^{140}\text{La}/^{153}\text{Sm}$ und $^{152}\text{mEu}/^{153}\text{Sm}$ unter den üblichen Bestrahlungs- und Messbedingungen experimentell ermittelt; dazu wurden NH_4NO_3 -Standards zusammen mit V-, Br-, Fe-, La- und Eu-Einzelstandards bestrahlt und gemessen. Die V-, Br-, Fe-, La- und Eu-Gehalte in den Trockengutproben wurden dann jeweils mit diesem Faktor auf Grund der Al-, Na-, Co- und Sm-Resultate der NH_4NO_3 -Standards errechnet.

Tabelle 4: Homogenität und Gehalt von Standard I und II

Standard		Gehalt je 200 mg Standard(μ g)	Homogenitätsprüfung		$\frac{\text{erwarteter Gehalt}}{\text{gefundener Gehalt}}$
			relative Standard- abweichung	Auswertungs- fehler %	
I	Na	1.40	4.1	1.9	0.94
	Al	6.54	2.6	2.0	0.93
	Cl	2.17	3.6	3.2	1.03
	K	64.0	2.7	2.2	0.87
	Ca	572	3.0	2.3	1.01
	Mn	0.028	5.0	1.9	0.94
II	Sc	0.09	2.6	2.4	0.95
	Co	3.34	2.3	2.0	1.03
	Cu	0.19	3.3	2.2	1.04
	Zn	79	2.5	1.6	0.98
	As	0.11	2.3	1.7	1.08
	Mo	1.35	2.6	2.7	0.91
	Cd	1.67	3.2	4.0	0.96
	Sb	0.032	3.2	1.8	0.93
	Sm	0.005	2.9	2.4	0.97

Erläuterungen zu Tabelle 4 :

Kol. 3 : der Wert für den Gehalt der einzelnen Elemente setzt sich zusammen aus :

- der bei der Herstellung zugesetzten Elementmenge
- dem Blankwert von 200 mg NH_4NO_3
- zusätzlich bei Standard I dem Blankwert der Polyäthylenbüchse.

Kol. 5 : enthält den Fehler, mit dem das in 5.3 beschriebene Auswertungsverfahren behaftet ist.

Kol. 6 : Der Quotient ist gebildet aus dem erwarteten Gehalt gemäss Kol.3 und dem durch Vergleich mit den Einzelstandards effektiv gefundenen Gehalt.

7. CHEMISCHE ABTRENNUNGEN

7.1 Allgemeine Betrachtungen

Nachdem in unseren Trockengut-Proben die Aktivitäten ^{28}Al , ^{52}V , ^{49}Ca , ^{38}Cl , ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{42}K , ^{82}Br zerstörungsfrei bestimmt worden sind, muss zur Messung der übrigen Aktivitäten eine chemische Abtrennung eingeschaltet werden. Die chemische Abtrennung drängt sich aus drei Gründen auf :

- 1) Nuklide mit sich überdeckenden γ -Linien können getrennt werden. Dies ist z.B. für ^{64}Cu wichtig, das neben ^{24}Na nicht mit Sicherheit gemessen werden kann /2, 43/.
- 2) Neben den Hauptaktivitäten (in unserem Fall ^{38}Cl , ^{56}Mn , ^{24}Na im Zeitraum 0.5 h bis einige Tage EOB) können auch Nuklide mit sehr viel kleineren Aktivitäten gemessen werden, d.h. es resultiert eine grosse Steigerung der Nachweisempfindlichkeit.
- 3) Die Aufteilung der Probe in mehrere chemisch voneinander getrennte Fraktionen vereinfacht die resultierenden γ -Spektren und macht die Zuordnung der γ -Linien sicherer.

Die chemische Abtrennung sollte idealerweise folgende Anforderungen erfüllen:

- 1) Sie muss einfach sein, d.h. die Anzahl der nötigen Trennschnitte soll klein sein.
- 2) Sie sollte für eine Gruppe von Elementen oder für einzelne Elemente spezifisch sein.
- 3) Sie soll quantitativ erfolgen, damit auf die Bestimmung der Trennausbeute verzichtet werden kann.

Das von Wyttenbach und Bajo /44/ entwickelte Verfahren mit Metalldiaethyldithiocarbamaten als Extraktionsreagens erfüllt diese Anforderungen für die Elemente Cu, Zn, Mo, Cd, As, Sb, Fe, Co und wird hier übernommen. Daran angeschlossen wird eine Extraktion mit HDEHP (Bis (2-ethylhexyl)orthophosphorsäure) zur Isolierung von Sc und den Seltenen Erden.

7.2 Der Extraktionsgang im Einzelnen

1. Auflösen der Probe

Die bestrahlte Probe (200 mg NH_4NO_3 + Spurenelemente) wird in einem 25 ml Becherglas zusammen mit 4 ml HNO_3 konz., 7 ml 5N HClO_4 und den entsprechenden Trägern (je Metall ca. 50 μg) langsam erhitzt und bei etwa 220°C vorsichtig abgeraucht bis der Becherglasinhalt etwa 4g beträgt. Nach dem Abkühlen wird das pH mit 5N NaOH auf 1 gestellt und mit H_2O auf 30 ml aufgefüllt. Die resultierende Probe ist klar.

Diese oxidative Behandlung der Probe stellt sicher, dass As und Sb im 5-wertigen Zustand vorliegen; dies ist nötig, um eine Extraktion von As^{+3} und Sb^{+3} im Schritt 2 zu vermeiden. Ferner wird hier Br vollständig verflüchtigt; damit wird erreicht, dass die Messfraktionen kein störendes ^{82}Br enthalten.

2. Das Extraktionsschema

Die 5 sukzessiven Extraktionsschritte sind in Tabelle 5 zusammengestellt :

Tabelle 5: Extraktionsschema

Extraktion	pH	Reagenz (je 30 ml)	extrahierte Elemente	Extraktionszeit /m/
1	1	$\text{Bi}(\text{DDC})_3$ $2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in CHCl_3	Cu	10
2	1	$\text{Zn}(\text{DDC})_2$ $2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in CHCl_3	Cd, Mo, Zn	2
3	0	$\text{Zn}(\text{DDC})_2$ $2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in CHCl_3	As, Sb	2
4	5	NH_4DDC $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ in CHCl_3	Fe, Co, Zn	5
5	2	HDEHP 0.75 M in Toluol	Sc, Seltene Erden	5

$\text{Bi}(\text{DDC})_3$ und $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ werden nach /44/ hergestellt. NH_4DDC wird als Handelspräparat (Merck, Art. 3408) und HDEHP als ungereinigtes Handelspräparat (SERVA, Art. 15086) verwendet.

Nach jeder Extraktion (1-4) wird einmal mit 10 ml CHCl_3 gewaschen; die Waschphase wird mit dem Extrakt vereinigt. Alle Extraktionen werden auf einer Schüttelmaschine bei einer Frequenz von 6 s^{-1} durchgeführt.

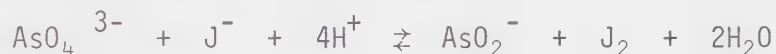
Alle fünf organischen Phasen werden anschliessend bei einer Temperatur von 70°C auf 3 ml eingeeengt und im Bohrlochkristall zur Messung gebracht. Die Messung der Fraktionen 1,3,4 und 5 kann sofort nach der Abtrennung erfolgen. Die Messung der Fraktion 2 darf erst 24 h nach der Abtrennung erfolgen, damit sich die radioaktiven Gleichgewichte $^{115}\text{Cd}/^{115\text{m}}\text{In}$ ($\tau_{1/2} = 4.5 \text{ h}$) und $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($\tau_{1/2} = 6 \text{ h}$) einstellen können.

3. Einzelne Anmerkungen zum Extraktionsgang

Schritt 2: Zn wird hier nur teilweise extrahiert; der extrahierte Prozentsatz hängt stark von der Acidität ab. Das restliche Zn wird vollständig in Schritt 4 extrahiert.

Schritt 3: Vorgängig zur 3. Extraktion müssen As^{+5} und Sb^{+5} in den dreiwertigen Zustand reduziert werden. Dazu werden zur wässrigen Phase 2 ml HCl konz., 25 mg Ascorbinsäure und 100 mg KJ zugegeben. Der Extraktionskolben verbleibt für ca. 20 Minuten in einem Wasserbad von 100°C; nach Abkühlung wird mit $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ extrahiert.

Die Reduktion von As^{+5} resp. Sb^{+5} mit KJ verläuft wie folgt:



Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass die Reduktion von As^{+5} bzw. Sb^{+5} einerseits von der J^- Konzentration, andererseits auch von der H^+ -Konzentration abhängt. Da die Reaktion reversibel verläuft, muss darauf geachtet werden, dass das gebildete Jod aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Dies geschieht durch Zugabe von Ascorbinsäure, die oxidiert wird. In einer Versuchsserie werden die bereits angeführten Reduktionsbedingungen ermittelt (vergleiche Tabelle 6). Es hat sich gezeigt, dass Wärme die Reduktion beschleunigt /45/. Daher wird die zu reduzierende wässrige Lösung für ca. 20 Minuten in ein Wasserbad von 100°C gestellt.

Schritt 4: Vorgängig der 4. Extraktion muss die wässrige Phase auf pH 5 gebracht werden. Dazu werden 10 ml Citratpuffer zugegeben und das pH mit 15N NaOH auf 5 eingestellt.

Schritt 5: Vorgängig der 5. Extraktion wird das pH mit einigen Tropfen HCl konz. auf 2 eingestellt. Nach der Extraktion muss 5-10 Minuten gewartet werden, bis sich die Phasen vollständig getrennt haben.

Tabelle 6: Reduktion von As^{+5} und Sb^{+5} in 1N HCl bei 100°C , 20 m:

KJ mg	Ascorbinsäure mg	As % reduziert	Sb
25	25	99	99,9
	50	31	
50	25	99	99,9
	50	99	
100	0	35	
	25	99,9	99,9
	50	99,9	
	100	99,9	
	200	99,9	
	300	99,9	
200	0	61	
500	0	80	

7.3 Ueberprüfung des Extraktionsganges

Der Extraktionsgang wurde durch Tracerversuche in Bezug auf Selektivität und Vollständigkeit überprüft. Die Resultate (Mittelwerte und Streuung aus 4 bis 6 Versuchen) sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Ergebnisse entsprechen den nach der Literatur /43,44,46-48 für DDC, 49-55 für HDEHP/ erwarteten Verhältnissen. Insbesondere konnte bestätigt werden, dass

- 1) die Dekontamination von ^{24}Na bei den Extraktionen 1-4 mindestens 10^3 beträgt,
- 2) alle betrachteten Elemente quantitativ extrahiert werden,
- 3) sich die meisten Elemente nur in einer einzigen organischen Phase befinden (Ausnahmen : Au, Zn).

Figuren 7 bis 11 zeigen die γ -Spektren, die aus dem Extraktionsgang einer aktivierten Probe erhalten wurden. Es ist ersichtlich, dass die in 7.1 formulierten Erwartungen in Bezug auf Dekontamination und Einfachheit der Spektren weitgehend erfüllt worden sind.

Tabella 7: Testergebnisse des Extraktionsganges

Extraktion	Reagenz	As	Sb	Fe	Co	Sc	La	Eu	Sm	Ba	Na, K
1	Bi(DDC) ₃	0.45 2									< 0.01
2	Zn(DDC) ₂	0.34 2			0.02						< 0.01
3	Zn(DDC) ₂	0.17 1	1.03 1		0.01						< 0.01
4	NH ₄ DDC			1.03 3	0.96 3						< 0.01
5	HDEHP					1.01 4	1.00 3	1.05 5	1.01 3	0.26 8	< 0.02
-	wässrige Phase									0.72 7	1.00
	Summe STD	0.96 1		1.03 3	0.98 4	1.01 4	1.00 3	1.05 5	1.01 3	0.98 2	1.00

(1 = vollständige Extraktion)
(kein Eintrag: Extraktion < 0.01)

8. BLANKWERT - BESTIMMUNGEN

8.1 Bestimmungen von Verunreinigungen in den Bestrahlungsbüchsen, in Ammoniumnitrat und in den Filtern

Die Resultate der Analyse können durch Beiträge von Materialien verfälscht werden, die mit den Eisproben resp. mit dem Schmelzwasser in Berührung kommen. Diese Beiträge werden verursacht durch

- die Bestrahlungsbüchse
- das Adsorptionsmittel (NH_4NO_3)
- die zur Filtration des Schmelzwassers benutzten Filter.

Tabelle 8 enthält die bestimmten Blankwerte, die zur Korrektur der Eisresultate wie folgt beigezogen werden :

Die durch die zerstörungsfreie Analyse erhaltenen Resultate werden um die entsprechenden Beiträge der Bestrahlungsbüchse und des Adsorptionsmittels vermindert.

Die Schwermetall- und Seltenen-Erden-Blankwerte des Adsorptionsmittels sind klein gegenüber den Gehalten im Eis, sodass sie vernachlässigt werden können. Da unsere Proben zur chemischen Aufarbeitung aus den Bestrahlungsbüchsen ausgepackt werden, spielen Schwermetall- und Seltenen-Erden-Blankwerte keine Rolle, weshalb sie in Tabelle 8 nicht aufgeführt sind.

Erläuterungen zu der Tabelle 8 :

- A) Polyäthylenbüchse 0.4 cm^3 , Kolonnen 1 bis 3
Gewicht inkl. Deckel : $211.81 \pm 0.29 \text{ mg}$ (Mittelwert aus 6 Stück)
- B) Ammoniumnitrat (Merck, p.a., Art. 1188), Kolonnen 4 bis 6

Die zerstörungsfreie Analyse erfolgte an 6 Proben von je 200 mg. Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgte nach der in 5 und 7 beschriebenen Methode; hierzu wurden 2 Proben à 400 mg untersucht, die Ergebnisse gemittelt und auf 200 mg bezogen.

C) Feinfilter 0.1μ , Kolonnen 7 bis 9

Typ : Cellulosenitrat, "Sartorius"-Membranfilter SM 11309

$\emptyset$: 25 mm F : 4.91 cm^2

Gewicht (Mittelwert aus 8 Stück) : $28.48 \pm 1.05 \text{ mg}$

Die zerstörungsfreie Analyse erfolgte an 6 Einzelfiltern; für die Bestimmung der Schwermetalle wurden in zwei Analysen je sechs Filter gleichzeitig wie in Abschnitt 7 beschriebenen aufgearbeitet und extrahiert. Die beiden erhaltenen Ergebnisse wurden gemittelt und anschliessend auf ein Filter bezogen.

D) Grobfilter 8μ , Kolonnen 10 bis 12

Typ : Cellulosenitrat, "Sartorius"-Membranfilter SM 11301

$\emptyset$: 25 mm F : 4.91 cm^2

Gewicht (Mittelwert aus 8 Stück) : $14.27 \pm 0.68 \text{ mg}$

Die Filter wurden wie in C) beschrieben analysiert.

Wie bereits erwähnt, wird das Schmelzwasser vorgängig zur Analyse filtriert. Da in der Literatur /17-19/ darauf hingewiesen wird, dass die Filter eine Kontaminationsquelle für die Wasserprobe darstellen können, hat uns die Frage interessiert, welche Spurenelemente und wieviel von diesen während der Filtration aus dem Filter herausgewaschen werden.

Zu diesem Zweck wurden vier mal je 500 ml bidestilliertes Wasser in die Schmelzapparatur gegeben und jeweils durch ein Grobfilter (8μ) und durch ein Feinfilter (0.1μ) filtriert. Danach wurden die Filter zerstörungsfrei analysiert und mit unbenutzten Filtern verglichen. Es ergab sich, dass aus dem Feinfilter $\sim 3 \mu\text{g Na}$ und aus dem Grobfilter $\sim 2 \mu\text{g Ca}$ ausgewaschen wurden.

Tabelle 3 : Blankwerte (Werte in µg/Probe)

Element	Polyoxyethylenäthosen			200 mg Ammoniumnitrat			Feinfilter			Grobfilter		
	Werte (1)	Mittelwert, STD (2)	Bereich (3)	Werte (4)	Mittelwert, STD (5)	Bereich (6)	Werte (7)	Mittelwert, STD (8)	Bereich (9)	Werte (10)	Mittelwert, STD (11)	Bereich (12)
Na	6	(5.3±2.1)·10 ⁻²	(3.3-7.5)·10 ⁻²	6	(2.0±0.5)·10 ⁻¹	(1.4-2.5)·10 ⁻¹	6	5.2±1.2	4.5-6.9	6	2.7±0.3	2.1-3.0
Al	4	(1.4±0.4)·10 ⁻¹	(1.0-1.8)·10 ⁻¹	3	(3.1±2.8)·10 ⁻²	(3-5.9)·10 ⁻²	6	(1.6±0.7)·10 ⁻¹	(0.9-2.3)·10 ⁻¹	6	(5.9±3.3)·10 ⁻²	(2.6-10.2)·10 ⁻²
Cl	6	(3.3±0.0)·10 ⁻¹	(3.1-3.7)·10 ⁻¹	4	(1.2±1.1)·10 ⁻¹	(0.1-2.3)·10 ⁻¹	6	1.5±0.1	1.4-1.6	6	1.3±0.1	1.2-1.4
Ca							6	5.5±0.4	5.1-5.9	6	2.3±0.3	2.0-2.6
Ph	6	(8.5±4.4)·10 ⁻³	(0.41-1.29)·10 ⁻²	3	(1.1±1.1)·10 ⁻³	0-2.2·10 ⁻³	6	(5.9±2.0)·10 ⁻³	(3.9-7.9)·10 ⁻³	6	(3.8±1.6)·10 ⁻³	(2.2-5.4)·10 ⁻³
Fe					< 2·10 ⁻¹		2	1.2·10 ⁻¹		2	1.2·10 ⁻¹	
Co					< 1·10 ⁻⁴		2	7.2·10 ⁻⁴		2	< 8·10 ⁻⁵	
Cu					3.1·10 ⁻³		2	3·10 ⁻²		2	2·10 ⁻²	
Zn					4.5·10 ⁻²		2	3·10 ⁻²		2	2·10 ⁻²	
As					< 5·10 ⁻⁶		2	6·10 ⁻⁵		2	8·10 ⁻³	
Ph					2.8·10 ⁻⁴		2	2·10 ⁻⁴		2	< 2·10 ⁻⁴	
Cd					4.9·10 ⁻⁴		2	4.5·10 ⁻³		2	4·10 ⁻⁴	
Nb					5.1·10 ⁻⁴		2	6.8·10 ⁻⁵		2	9·10 ⁻⁵	
Sr					< 7·10 ⁻⁶		2	6.8·10 ⁻⁶		2	< 4·10 ⁻⁶	
Sn					< 8·10 ⁻⁷		2	2.8·10 ⁻⁶		2	2·10 ⁻⁶	
La					< 8·10 ⁻⁶		2	1.7·10 ⁻⁵		2	1.2·10 ⁻⁴	
Eu					< 7·10 ⁻⁷		2	5·10 ⁻⁷		2	< 3·10 ⁻⁷	

8.2 Maximale Blankwerte für das ganze Analysenverfahren

Der Blankwert für das ganze Analysenverfahren ergibt sich nicht nur aus den leicht überblickbaren Quellen, die in Abschnitt 8.1 diskutiert wurden, sondern umfasst noch zusätzliche, schwerer erfassbare Quellen, insbesondere die Kontaminationen durch die Gefässmaterialien. Um den maximalen Blank zu ermitteln, wurden vier mal 500 ml in Quarz bidestilliertes Wasser der ganzen Filtrations- und Gefriertrocknungsprozedur unterworfen und anschliessend analysiert. Die Resultate sind in Tab. 9 wiedergegeben; sie stellen deshalb den maximalen Blank dar, weil wir von der (vermutlich ungerechtfertigten) Annahme ausgehen müssen, dass das verwendete Wasser unendlich sauber ist.

Tabelle 9 : Blankwerte für gelöste Spurenelemente

	Blankwerte	Blank
	ppb	Mittelwert Eis
Al	0.8	0.23
V	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.19
Ca	5.7	0.03
Cl	2.8	0.02
Mn	$9.0 \cdot 10^{-2}$	0.04
K	4.2	0.04
Na	13.0	0.25
Cu	0.18	0.21
Cd	$2.0 \cdot 10^{-2}$	0.25
Mo	$9.0 \cdot 10^{-3}$	1.03
Zn	1.5	0.01
As	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.02
Sb	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.26
Fe	1.2	0.67
Co	$0.5 \cdot 10^{-2}$	0.18
Sc	$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.12
La	$2.7 \cdot 10^{-4}$	0.08
Sm	$5.4 \cdot 10^{-5}$	0.06
Eu	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.06

Diese maximalen Blankwerte müssen mit den im Eis enthaltenen Mengen verglichen werden (Tab.9, Kol.3). Daher ergibt sich, dass der Blank beim Fe und beim Mo möglicherweise einen sehr beträchtlichen Anteil ausmacht, während er für viele andere Elemente unter 10 % liegt.

9. REPRODUZIERBARKEIT UND RICHTIGKEIT DER METHODE

9.1 Die Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit der Analysenmethode wurde an Modellwässern erprobt (Herstellung siehe Abschnitt 4.5). Die Gehalte in diesen Wässern waren denen im Eis vergleichbar. Die in Tabelle 10 aufgeführten Ergebnisse (pro Element fünf Resultate) umfassen die experimentelle Reproduzierbarkeit für die Aufarbeitung durch Gefriertrocknung und die anschliessende Neutronenaktivierungsanalyse.

Tabelle 10 : Experimentelle Reproduzierbarkeit

untersuchtes Element	Reproduzierbarkeit %
Al	15
V	12
Ca	9
Cl	3
Mn	20
K	8
Na	7
Cu	5
Cd	8
Mo	30
Zn	4
As	20
Sb	10
Co	10
Eu	10

9.2 Richtigkeit der Methode

Bei der Bestimmung mehrerer Aliquots einer einheitlichen Probenmenge lässt sich nur die Reproduzierbarkeit einer Analysenmethode ermitteln. Ueber die Richtigkeit der Resultate erhält man keine Aussagen. Es ist deshalb angezeigt, die Ergebnisse mit einer anderen, unabhängigen Methode zu überprüfen.

Im Verlaufe der Arbeit konnten wir eine Probe eines Wassers erhalten, das die Internationale Atomenergie Agentur in Wien (IAEA) für einen Interlaborvergleichstest herausgab. Die von den Herstellern angegebenen Elementkonzentrationen der IAEA W-3/1975 Wasserprobe, die nach einem genau beschriebenen Verfahren aus drei Ampullen herzustellen war, waren für unsere Zwecke zu hoch. Daher wurde das nach Vorschrift hergestellte Wasser um einen Faktor 2 verdünnt und vier mal 50 ml des verdünnten Wassers gefriergetrocknet. Die in Kolonne 4 (Tab.11) aufgeführten Werte sind auf die Ausgangskonzentrationen zurückgerechnet.

Tabelle 11 : Interlaborvergleichstest mit Probe IAEA W-3/1975

Element	Wert IAEA /56/ µg/l		diese Arbeit µg/l	Anzahl Werte
Al	1000	b)	1280 ± 120	7
V	8.40 ± 4.21	a)	6.50 ± 0.80	7
Ca	35000	b)	36600 ± 2000	7
Mn	10.80 ± 3.21	a)	11.20 ± 2.00	7
Na	20000	b)	15160 ± 1200	7
K	2000	b)	2680 ± 120	7
Cu	12.50 ± 3.47	a)	15.60 ± 0.90	8
Mo	7.50 ± 3.52	a)	12.00 ± 0.60	4
Cd	5.20 ± 2.65	a)	6.80 ± 1.08	8
Zn	13.60 ± 6.75	a)	22.70 ± 4.20	3
Co	11.90 ± 4.16	a)	20.80 ± 1.00	4
As	15.60 ± 6.76	a)	20.00 ± 2.40	7

a) Mittelwert und STD der Laboratorien

b) ungefähre Konzentration ohne Vertrauensbereich

Die von uns ermittelten Werte für Al, Ca, Na und K lassen nur eine Aussage bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit zu, da die IAEA für diese Elemente nur Richtwerte angegeben hat. Die von uns erhaltenen Resultate für V, Mn, Cu, Cd und As stimmen mit denen von der IAEA angegebenen Werten gut überein. Für die hohen Werte von Mo, Zn und Co können wir keinen Grund angeben. Möglicherweise spielen Kontaminationen eine Rolle, die durch Verdünnung des ursprünglichen Wassers oder durch die Aufbewahrung des Wassers in einer Polyäthylenflasche verursacht worden sind.

10. DIE ANALYSE DES BOHRKERNES VOM JUNGFRAUJOCH

10.1 Ort der Probennahme, Gewinnung und Transport der Probe

Die Proben wurden im April 1974 auf dem Jungfrauoch (Höhe 3470 m; Koordinaten: 155300/641400) durch Herrn H. Rufli (Universität Bern) gebohrt. Durch Entfernen einer ca. 30 cm tiefen Schneesicht wurde die Eisoberfläche blossgelegt. Dann wurde mit einem speziellen Teflon-beschichteten Handbohrgerät (SIPRE-Bohrer, Innen- $\varnothing = 7,5$ cm) eine Bohrung bis in eine Tiefe von 3,8 m durchgeführt. Nach einer Bohrtiefe von jeweils ungefähr 100 cm wurde der Bohrer aus dem Loch herausgezogen. Das in dem Bohrer befindliche Eisbohrkernstück, das teilweise in unterschiedlich lange Stücke gebrochen war, wurde sofort in einen Polyäthylenbeutel eingeschweisst, angeschrieben und in einer Kühlboxe verstaut. Insgesamt wurden so neun verschieden lange und teilweise zerbrochene Bohrkernstücke gewonnen. Die Bohrkernstücke wurden in der Kühlboxe zum EIR nach Würenlingen transportiert, wo sie bis zur Analyse in einem Tiefkühlraum bei -18°C eingelagert wurden.

Sowohl das Alter des Eises als auch die Zeitspanne, die der Bohrkern umfasst, lassen sich nicht genau angeben. Die jährliche Niederschlagsmenge auf dem Jungfrauoch beträgt etwa 4 m, doch wird der Schnee besonders im Winter vom Wind wegverfrachtet. In einer zweiten Bohrstelle in einer Distanz von 150 m wurde auf Grund von ^3H -Messungen ein Jahresäquivalent von 80 cm Eis gemessen /57/. Diese Zahl kann wegen der örtlich stark verschiedenen Verhältnisse nicht direkt auf unseren Bohrkern übertragen werden, doch ist anzunehmen, dass die 4 m Eis mehrere Jahresakkumulationen umfassen. Eine ^3H -Analyse an unserem Bohrkern /57/ ergab keine verwertbaren Resultate, jedoch Hinweise darauf, dass an der Bohrstelle jüngerer Schmelzwasser in älteres Eis eingedrungen ist.

Es muss somit festgehalten werden, dass das Eis vom Jungfrauoch keine einfachen und übersichtlichen Verhältnisse aufweist. Solche wären vermutlich in noch grösseren Höhen anzutreffen, doch musste die gewählte Probestelle aus logistischen Gründen vorgezogen werden.

10.2 Die Analyse des Bohrkernes

Der 381 cm lange Eisbohrkern lieferte 19 Proben, die sukzessive von unten beginnend analysiert wurden. Die meisten Proben waren während des Bohrens in Stücke zerbrochen, die ca. 500 ml Schmelzwasser lieferten. Die Proben 12-18 wurden mit einem glühenden Konstantandraht in entsprechend grosse Stücke abgetrennt.

Während des Schmelzvorganges in der Schmelzapparatur konnten in allen Bohrkernstücken eingeschlossene Gasblasen festgestellt werden. Vom Auge sichtbare Partikel im Eis traten nur bei Bohrkernstück 1 auf. Der oberste Teil dieses Eisbohrkernes enthielt sogar Gesteinsbrocken; da ein Verstopfen der Schmelzapparatur befürchtet wurde, wurden diese obersten 22 cm Eis nicht bearbeitet.

Nach jedem Schmelzen eines Teilbohrkernes wurde die Schmelzapparatur mit Aceton, puriss. p.a., Fluka Art. 00570, mehrmals ausgespült. Die Glaskolben für die Gefriertrocknung der Proben wurden nach jeder Aufbereitung zuerst mit H_2O -bidest., dann mit HNO_3 konz., p.a., ausgespült und dann mit 300 ml HNO_3 konz., p.a., am Rückfluss ausgekocht. Danach wurden die Kolben wieder mit H_2O -bidest. und schliesslich noch mit Aceton, p.a., Fluka, ausgespült. Nach dem Trocknen wurden die Kolben in Polyäthylenbeuteln eingeschweisst.

Die Analyse der Proben erfolgte nach der in den Abschnitten 3-7 beschriebenen Methodik.

10.3 Analysenresultate des Eisbohrkernes

Die Resultate der neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchung des Eisbohrkernes sind in den Tabellen 13 bis 16 zusammengestellt, und zwar :

Tabelle 12 : Resultate des filtrierte Schmelzwassers von den Bohrkernstücken Nr. 1 bis 19.

Tabelle 13 : Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Einzelresultate aus Tab. 12. Der Mittelwert wird sowohl als arithmetisches wie auch als geometrisches Mittel berechnet; letzteres dient zur Hauptsache zum Vergleich mit den Aerosoldaten vom Jungfraujoeh /58/, die nur in Form ihres geometrischen Mittels zur Verfügung stehen.

Tabelle 14 : Resultate der festen Bestandteile auf dem Grobfilter (8μ); die filtrierte Schmelzwassermenge entspricht der in Tab. 12 für die entsprechende Probennummer angegebene Menge. Die Filter wurden nur zerstörungsfrei auf die angeführten Elemente analysiert.

Tabelle 15 : Resultate der festen Bestandteile auf dem Feinfilter (0.1μ);
Bemerkungen wie zu Tab. 14.

Aus der Reproduzierbarkeit der Modellwässer (Abschnitt 9.1) und aus zusätzlichen Blankanteilen werden für die einzelnen Elemente bei der Eisenanalyse die folgenden experimentellen Reproduzierbarkeiten abgeschätzt :

$\leq 10 \%$: Ca, K, Na, Zn.

$\leq 15 \%$: V, Cu, Cd, Sc, Ca, Sm, Eu.

$\leq 20 \%$: Mn, As, Sb, Co.

$\leq 30 \%$: Al, Cl, Br.

$\leq 50 \%$: Mo, Fe.

Tabelle 12 : Spurengehalte in den einzelnen Eisproben (in ppb)

Probe	Tiefe cm	Proben- länge cm	H ₂ O ml	Ausbeute NH ₄ NO ₃ %	Na	Al	Cl	K	Ca	Sc • 10 ⁻⁴	V • 10 ⁻²	Mn	Fe	Co • 10 ⁻²	Cu • 10 ⁻¹	Zn	As • 10 ⁻²	Br	Mb • 10 ⁻³	Cd • 10 ⁻²	Sb • 10 ⁻³	La • 10 ⁻³	Sm • 10 ⁻⁴	Fu • 10 ⁻⁴
1	0 - 22																							
2	22 - 39	17	560	84.1	65	1.0	108	76	320	5.9	2.1	4.5	b)	3.1	19	73	6.7	1.7	3.9	8.1	6.0	b)	b)	b)
3	39 - 51	12	350	66.8	77	3.1	164	86	330	b)	2.3	3.9	3.4	4.3	b)	103	15	b)	b)	12.0	13.6	b)	b)	5.6
4	51 - 73	22	640	82.5	85	1.2	216	214	134	b)	1.0	b)	b)	2.6	0.2	195	5.5	2.4	4.3	12.5	5.0	2.5	5	1.8
5	73 - 97	24	570	67.2	84	8.0	192	215	187	a)	1.5	b)	a)	a)	a)	a)	a)	2.8	a)	a)	a)	a)	a)	a)
6	97 - 119	22	520	75.7	77	3.0	218	167	202	5.3	b)	2.6	b)	b)	0.7	187	7.6	2.4	b)	11.0	7.0	3.4	12	2.7
7	119 - 138	19	500	77.1	b)	3.7	b)	688	154	b)	1.7	b)	b)	b)	2.0	987	6.5	b)	b)	16.5	6.6	4.1	10	2.0
8	138 - 158	20	560	79.3	53	1.3	165	45	170	b)	1.2	1.1	1.7	2.5	8.3	26	12	2.3	b)	16.7	8.0	2.5	8	1.6
9	158 - 180	22	660	79.0	62	2.5	299	109	330	b)	b)	2.5	2.7	3.3	3.8	98	b)	3.1	3.8	10.0	10.0	b)	b)	4.7
10	180 - 205	22	670	78.8	65	1.3	288	36	337	b)	2.0	2.3	1.4	2.3	6.0	5.0	1.9	3.7	14	0.1	b)	b)	b)	3.6
11	205 - 228	23	800	56.9	40	1.0	178	62	138	3.0	0.8	1.4	0.6	1.2	2.5	53	0.9	2.4	0.9	b)	2.7	2.6	8	1.9
12	228 - 244	16	390	80.2	30	5.4	101	16	54	b)	0.8	1.1	1.9	2.0	2.1	8.5	2.1	b)	8.6	5.7	3.0	2.0	4	1.8
13	244 - 259	15	500	74.1	43	b)	75	22	125	b)	1.0	1.5	1.9	2.0	5.6	4.2	5.5	1.2	10	2.6	2.1	2.2	7	1.5
14	259 - 276	17	540	78.2	28	1.2	109	29	83	3.8	b)	2.6	1.4	1.5	0.5	19	3.8	0.9	0.5	3.1	2.9	2.5	5	1.9
15	276 - 287	11	350	74.1	39	9.8	68	49	175	8.9	1.3	2.5	b)	5.3	53	40	b)	1.3	25	b)	15.7	4.7	17	b)
16	287 - 306	19	600	89.9	40	1.7	95	33	172	8.6	0.9	2.8	1.3	2.3	5.0	10	1.0	2.1	b)	3.0	3.3	5.1	11	4.0
17	306 - 326	20	490	76.1	45	4.7	128	24	229	7.5	2.8	1.8	1.9	2.6	15	9.0	7.6	1.9	6.5	3.0	3.5	6.1	19	3.9
18	326 - 346	20	550	61.7	21	1.9	55	18	33	b)	0.7	0.6	2.1	2.3	b)	11.5	2.8	0.8	13	5.6	2.3	2.9	4	0.7
19	346 - 366	20	410	40.6	52	6.8	241	62	219	b)	b)	1.4	b)	b)	b)	61	11	1.9	14	14.1	5.5	9.0	9	1.3
19	366 - 381	15	450	72.4	38	3.4	111	26	136	2.2	1.5	0.5	b)	2.8	5.4	12.5	1.1	0.9	9.0	4.3	2.0	2.3	2	1.1

Anmerkung : a) Probe verloren
b) Schwierigkeiten bei der Auswertung

Tabelle 13: Mittelwerte der Gehalte im Gletschereis

	n	arithmet. Mittel, STD ppb			geometrisches Mittel, STD ppb		
Na	18	52	±	20	49	±	1.5
Al	18	3.4	±	2.6	2.6	±	2.1
Cl	18	155	±	74	140	±	1.7
K	19	104	±	155	59	±	3
Ca	19	186	±	91	161	±	1.8
Sc	8	(5.7 ± 2.5) · 10 ⁻⁴			(5.1 ± 1.7) · 10 ⁻⁴		
V	15	(1.4 ± 0.6) · 10 ⁻²			(1.3 ± 1.5) · 10 ⁻²		
Mn	16	2.1 ± 1.1			1.8 ± 1.8		
Fe	11	1.8 ± 0.7			1.7 ± 1.6		
Co	15	(2.7 ± 1.0) · 10 ⁻²			(2.5 ± 1.4) · 10 ⁻²		
Cu	15	(8.6 ± 13.4) · 10 ⁻¹			(3.6 ± 4.5) · 10 ⁻¹		
Zn	18	106 ± 228			34 ± 4		
As	16	(5.7 ± 4.2) · 10 ⁻²			(4.1 ± 2.5) · 10 ⁻²		
Br	16	2.0 ± 0.8			1.8 ± 1.6		
Mo	13	(8.7 ± 6.7) · 10 ⁻³			(5.8 ± 1.3) · 10 ⁻³		
Cd	16	(8.0 ± 5.3) · 10 ⁻²			(5.4 ± 3.5) · 10 ⁻²		
Sb	17	(5.8 ± 4.0) · 10 ⁻³			(4.8 ± 1.9) · 10 ⁻³		
La	14	(3.6 ± 1.7) · 10 ⁻³			(3.3 ± 1.5) · 10 ⁻³		
Sm	14	(8.6 ± 2.5) · 10 ⁻⁴			(7.4 ± 1.8) · 10 ⁻³		
Eu	16	(2.5 ± 1.4) · 10 ⁻⁴			(2.2 ± 1.7) · 10 ⁻³		

Arithmetisches Mittel:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N}$$

$$STD = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

Geometrisches Mittel:

$$\bar{X} = 10^{\frac{\sum (\log X_i)}{N}}$$

$$STD = 10^{\sqrt{\frac{\sum (\log X_i - \log \bar{X})^2}{N-1}}}$$

Tabelle 14: Bestandteile auf dem Grobfilter 8µ (in µg/Filter)

Probe	Na	Al	Cl	K	Ca	V ⁻³ •10 ⁻³	Mn ⁻¹ •10 ⁻¹
1	2.0	42.7	1.6	12.6	≤ 2	b)	b)
2	0.3	9.9	1.6	2.6	≤ 2	16	1.4
3	0.1	6.4	2.8	2.1	≤ 2	9.2	1.0
4	1.5	14.4	3.2	4.3	5.0	17	1.3
5	0.3	8.5	3.4	3.6	2.9	15	1.3
6	b)	4.0	1.8	2.0	≤ 2	7.5	0.1
7	0	3.4	1.7	1.0	≤ 2	5.7	0.2
8	0.5	10.7	1.4	3.2	≤ 2	17	0.8
9	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
10	b)	10.0	b)	b)	b)	12	b)
11	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
12	2.1	24.0	0.9	8.8	5.1	33	2.1
13	1.6	18.6	3.8	6.9	3.4	27	2.3
14	2.7	45.6	1.4	10.7	≤ 2	64	3.8
15	1.2	16.6	1.8	4.4	≤ 2	29	1.8
16	1.4	22.4	0.8	6.1	2.8	12	2.1
17	2.8	1.7	6.2	4.0	≤ 2	a)	0.3
18	0.7	2.5	2.5	0.5	2.6	5.0	0.2
19	0.3	2.5	2.8	b)	2.0	2.6	0.8
Mittel	1.2	14.4	2.4	4.8	≤ 2.6	18	1.3
STD	0.9	13.2	1.4	3.5		16	1.0

a) Probe nicht gemessen

b) Probe verloren oder Schwierigkeiten bei der Auswertung

Tabelle 15: Bestandteile auf dem Feinfilter 0.1 μ (in $\mu\text{g}/\text{Filter}$)

Probe	Na	Al	Cl	K	Ca	V $\cdot 10^{-3}$	Mn $\cdot 10^{-2}$
1	≤ 0.4	2.6	0.7	1.4	1.6	5.3	3.0
2	1.0	1.3	0.4	1.0	1.2	2.8	1.2
3	≤ 0.4	2.1	1.2	1.4	1.2	4.8	3.0
4	0.5	1.3	2.7	2.0	0.4	3.1	1.0
5	≤ 0.4	2.0	2.3	1.0	b)	4.1	9.7
6	≤ 0.4	3.1	2.3	3.9	2.1	4.7	4.0
7	≤ 0.4	1.1	2.5	b)	1.5	2.8	1.0
8	0.8	2.1	1.3	1.1	2.4	5.1	3.0
9	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
10	0.8	1.4	1.3	1.6	2.4	b)	1.3
11	a)	a)	a)	a)	a)	a)	a)
12	1.0	0.8	0.7	0.5	1.9	b)	4.0
13	≤ 0.4	2.2	1.5	0.9	1.9	b)	2.0
14	1.5	2.5	2.3	1.4	2.7	3.0	4.0
15	0.7	2.3	3.0	1.0	2.2	4.7	2.0
16	0.9	3.0	3.0	1.4	1.9	6.5	3.0
17	1.5	0.3	5.7	b)	5.3	1.4	2.0
18	0.5	1.2	3.4	b)	1.3	2.1	2.0
19	≤ 0.4	0.7	3.1	0.6	1.7	2.2	3.0
Mittel	≤ 0.7	1.8	2.2	1.4	1.9	3.8	2.9
STD		0.8	1.3	0.8	0.7	1.5	2.0

a) Probe nicht gemessen

b) Probe verloren oder Schwierigkeiten bei der Auswertung

11. DIE DISKUSSION DER RESULTATE

11.1 Die Rückstände auf den Filtern

Bei dem Versuch, die Resultate der Filteranalyse zu interpretieren, stellen sich die folgenden Fragen :

- 1) Wie ist die Verteilung der Spurenelemente zwischen Grob- und Feinfilter ?
- 2) Wie verteilen sich die Spurenelemente zwischen den Filtern und dem Eis ?
- 3) Besteht eine Korrelation zwischen den Elementen auf dem Filter ?
- 4) Besteht für ein einzelnes Element eine Korrelation zwischen der Masse auf dem Filter und der Konzentration im Eis ?
- 5) Was für ein Material bleibt auf dem Filter ?

11.1.1 Die Verteilung der Spurenelemente zwischen den beiden Filtern und zwischen Filtern und Eis-----

Wie aus Tabelle 16, Kol. 5 ersichtlich, enthält das Grobfilter (Porendurchmesser : 8μ) den grösseren Teil des Materials. Dies wird auch durch die visuelle Beobachtung bestätigt, dass das Grobfilter nach der Filtration deutlich sichtbare, einzelne Partikel enthält und durch den Niederschlag dunkel gefärbt ist (Abbildung 1).

Abbildung 1 : Rückstände auf dem 8μ Filter (2-fache Vergrößerung)



Tabelle 16: Die Verteilung der Spurenelemente zwischen den Filtern

und ihre Verteilung zwischen den gelösten und ungelösten Bestandteilen des Eises

Element (1)	Mittel aller Werte (μg) (2)		Summe beider Filter μg (4)		Grobfilter Feinfilter (5)	Mittel Eis (ppb) (6)	Prozentsatz des "Gelösten" am Totalen $\frac{\text{Eis}(500\text{ml})}{\Sigma\text{Filter}+\text{Eis}(500\text{ml})} \cdot 100\%$ (7)		$\frac{\text{Regen}}{\Sigma\text{Filter}+\text{Regen}} \cdot 100\%$ (8)	
Al	14.4	1.76	16.2		0.89	3.4	9.5		13	
V	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$		0.83	$1.4 \cdot 10^{-2}$	24		60	
Mn	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$		0.82	2.1	87		65	
K	4.85	1.37	6.2		0.78	104	89		-	
Ca	≤ 2.6	< 1.9	≤ 5.3		≤ 0.64	186	95		82	
Cl	2.36	2.20	4.6		0.52	156	93		98	
Na	1.17	≤ 0.7	≤ 1.9		≤ 0.62	52	94		100	

Kol 7: unsere Messungen; als gelöst wird derjenige Anteil des gesamten, auf seinem natürlichen pH belassenen Schmelzwassers definiert, der ein Satorius-Membranfilter (0.1μ Porengrösse) passiert.

Kol 8: Mittelwerte von 7 englischen Stationen [59]; als gelöst wird derjenige Anteil des gesamten, auf seinem natürlichen pH belassenen Regen definiert, der ein Whatman-Filter 42 (Porengrösse 2.5μ) passiert.

Ein Vergleich der gelösten Spuren im Eis mit den ungelösten auf den Filtern zeigt, dass Al und V vorwiegend ungelöst vorliegen, dass die Elemente Mn, K, Ca, Cl und Na fast vollständig gelöst werden (Kol. 7, Tab. 16). Eine tendenzielle Übereinstimmung mit dieser Beobachtung zeigen auch die entsprechenden Daten für Regenwasser (Kol. 8), nämlich eine sehr grosse Löslichkeit für Ca, Cl und Na und eine geringe Löslichkeit für Al. Die im Einzelnen vorhandenen Unterschiede könnten sowohl durch die unterschiedliche Definition der "Löslichkeit" als auch durch eine unterschiedliche Natur der ausgerechneten Aerosole bedingt sein.

11.1.2 Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse

11.1.2.1 Die Korrelation zwischen den Elementen auf den Filtern

Die Ergebnisse dieser Korrelationsrechnungen sind in den Figuren 12 und 13 zusammengefasst. Die Figuren 14 und 15 enthalten die graphische Darstellung der Korrelationen Mn/Al und V/Al in den ungelösten Bestandteilen.

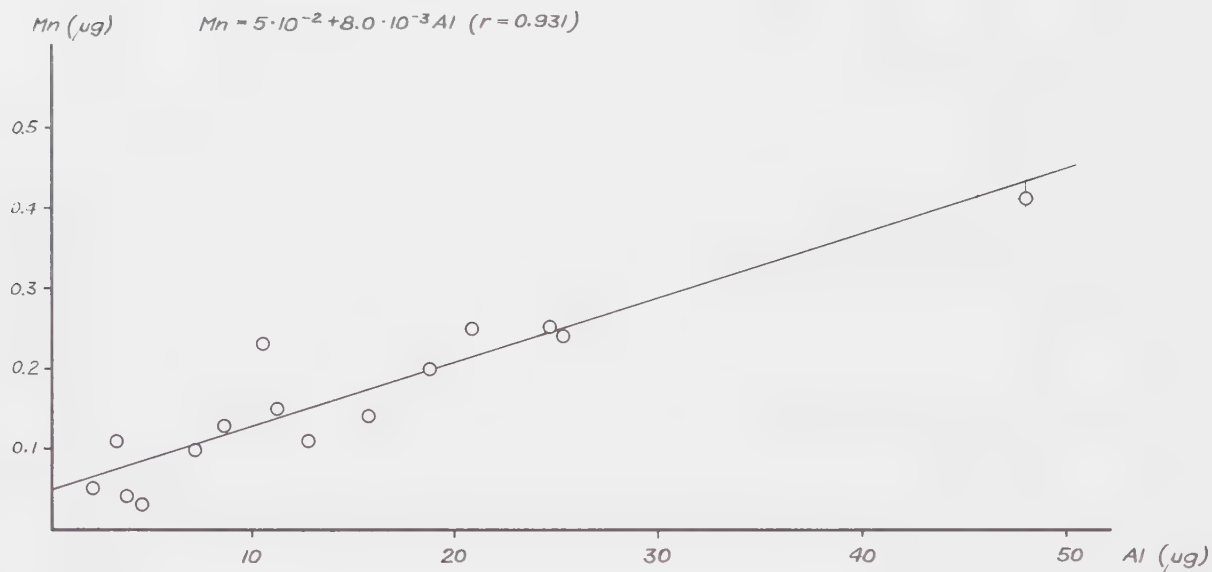
Figur 12 und 13 : Korrelationsmatrix und r-Werte der Elemente auf den Filtern

	V	NA	K	MN	AL	CA	CL
V							○
NA							○
K						○	○
MN						○	○
AL						○	○
CA			○	○	○		○
CL	○	○	○	○	○	○	

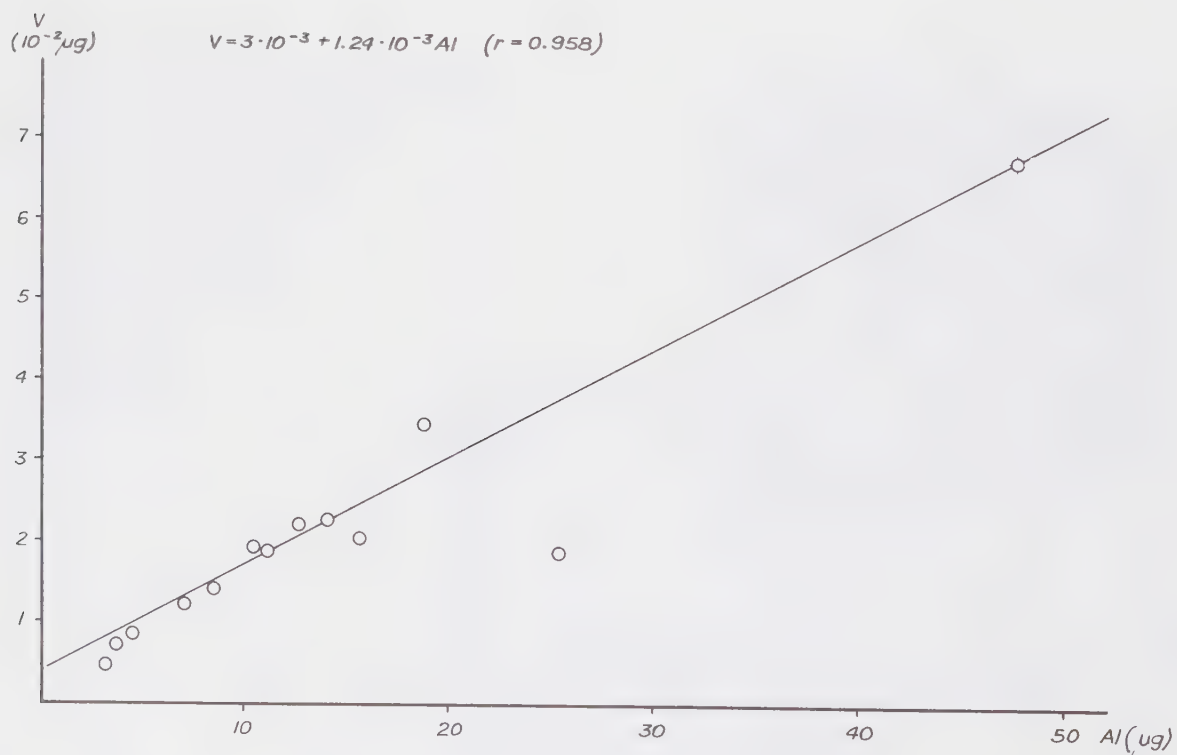
	V	NA	K	MN	AL	CA	CL
V		,840	,826	,893	,938	,770	,246
NA			,881	,531	,892	,767	,136
K				,903	,939	,550	,210
MN					,931	,441	,090
AL						,629	,430
CA							,211
CL							

-  SIGNIFIKANZ $\geq 95 \%$
-  SIGNIFIKANZ $\geq 90 \%$
-  KEINE KORRELATION

Figur 14 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares Mn/Al auf den Filtern



Figur 15 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares V/Al auf den Filtern



Die Korrelationen der Paare V/Al, K/Al und Mn/Al wurden aus der Summe der entsprechenden Elementgehalte von Grob- und Feinfilter berechnet; für die Korrelationsrechnung aller übrigen Paare wurden nur die Elementgehalte des Grobfilters herangezogen. Jedes analysierte Eisbohrkernstück lieferte ein Datenpaar.

Aus den vorangegangenen Darstellungen geht hervor, dass die Elemente V, Na, K, Mn und Al untereinander stark korreliert sind. Der Schluss liegt nahe, dass diese Elemente aus einer einheitlichen Quelle stammen. Ob auch das Ca aus dieser einheitlichen Quelle stammt, erscheint auf Grund der obigen Ergebnisse unsicher. Eine eindeutige Antwort kann nicht gegeben werden, lagen doch die Ca-Messwerte bei der Analyse an der Erfassungsgrenze.

11.1.2.2 Die Korrelation zwischen den einzelnen Elementen auf dem Filter und denen im Eis _ _ _ _ _

Zwischen der Menge der Elemente V, Na, K, Mn, Al, Ca und Cl auf dem Filter und ihrem Gehalt im Eis konnten keine Korrelationen festgestellt werden.

11.1.3 Zur Frage nach dem Material, das auf den Filtern zurückbleibt

Die in 11.1.2.1 festgestellten Inter-Element-Korrelationen lassen auf eine einheitliche Quelle für das ungelöste Material schliessen. Dabei könnte es sich um unlösliche Aerosolpartikel und/oder um lokalen Gesteinsstaub handeln. Innerhalb einer Entfernung von wenigen hundert Metern von der Bohrstelle befinden sich nackte Felsformationen sowohl von Gneis, von Gastern-Granit und von Hochgebirgskalk /60/.

Der Vergleich des Materials auf den Grobfiltern mit den möglichen Quellenmaterialien wird in Tab. 17 durch den Ausdruck

$$\frac{(X/Al)_{\text{Filter}}}{(X/Al)_{\text{Quellenmaterial}}}$$

gemacht. Für die Jungfrauoch-Aerosolpartikel wurden die Werte der Arbeit von Rahn /61/ entnommen. Einschlägige Gesteinsanalysen waren uns nicht zugänglich; wir haben deshalb für den Kalk und den Granit die Daten der Standardmaterialien ZGI-KH respektive USGS-G2 /62/ verwendet.

Tabelle 17 : Vergleich des Materials auf den Filtern mit möglichen Quellenmaterialien

	X =	Na	K	Mn	Ca	V
Filter/Aerosol		0.25	0.56	0.13	≤ 0.12	0.13
Filter/Granit		0.22	0.74	0.36	≤ 1.1	3.0
Filter/Kalk		1.3	1.3	1.6	≤ 0.06	0.65

Die Uebereinstimmung ist für keines der betrachteten Materialien gut, was unter Umständen auf Abweichungen der Zusammensetzung der verwendeten Standardgesteine von den effektiv vorhandenen Gesteinen zurückzuführen ist. Am unwahrscheinlichsten erscheint - wegen des Ca-Wertes - die Annahme, dass es sich bei dem Material auf den Grobfiltern um Kalk handelt.

Zusätzliche Informationen liefern die Aufnahmen, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Röntgenfluoreszenzzusatz gemacht worden sind. Einige Beispiele sind in den Abbildungen 2-4 dargestellt. Dabei lassen sich zwei Arten von häufiger auftretenden Partikeln unterscheiden :

Abbildung 2 : Konglomerate, möglicherweise granitischen Ursprungs; ihr Röntgenfluoreszenzspektrum zeigt Linien bei 1490 und 1740 eV, die dem Al respektive dem Si zugeordnet werden. Die Grösse des in Abbildung 2 gezeigten Konglomerates beträgt ca. 20 x 40 µ.

Abbildung 3 : Skalenoeder; das Röntgenfluoreszenzspektrum zeigt die sehr ausgeprägte K_{α} -Linie bei 3690 eV des Ca; der Durchmesser des in Abbildung 3 gezeigten Calcits beträgt etwa 40µ.

Nur einmal wurde ein Diatomeensplitter in feinsten Staubkorngrösse (ca. 20x50µ) gefunden (Abb. 4). Diese Splitter sind aus vielen Fundorten in sämtlichen Kontinenten bekannt und werden durch den Wind weit verbreitet /63/.

Die Frage nach dem auf den Filtern zurückbleibenden Material lässt sich nun folgendermassen beantworten :

Auf den Filtern bleibt etwas Kalk zurück, was aus den Aufnahmen des REM zu sehen

Abbildung 2 : Konglomerat (600-fache Vergrößerung)

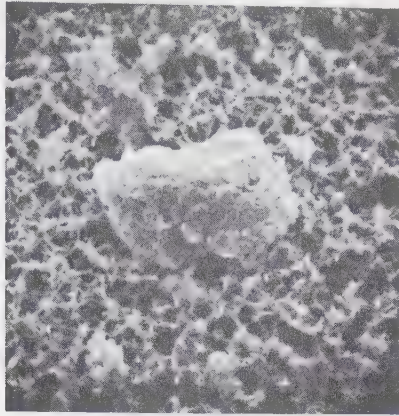
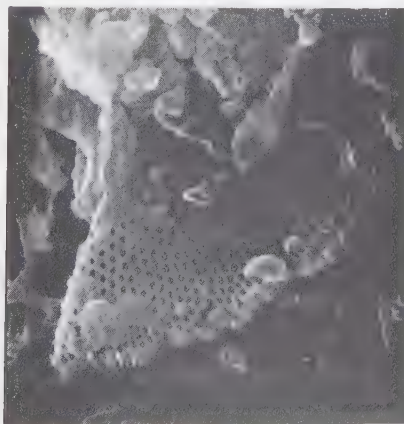


Abbildung 3 : Skalenoeder (1200-fache Vergrößerung)



Abbildung 4 : Diatomeensplitter (1000-fache Vergrößerung)



ist. Der Kalk trägt aber nur einen kleinen Teil zur Hauptmasse bei, wie die Elementverhältnisse (Tabelle 17) und die schwache Korrelation des Ca mit anderen Elementen (Figur 12) zeigen. Die auf den Filtern zurückbleibende Hauptmasse ist entweder granitischen Ursprungs oder das Gesteinsmaterial, das bei der Auflösung von Kalk in schwach saurem Milieu ungelöst zurückbleibt /64/. Für die erste Möglichkeit sprechen die Elementverhältnisse (Tabelle 17), wobei entsprechende Zahlen für den ungelösten Bestandteil des Kalkes nicht greifbar sind. Für die zweite Möglichkeit spricht, dass im filtrierten Wasser viel Ca gefunden wird, das mit grösster Wahrscheinlichkeit durch das Auflösen von Kalk in die wässrige Phase gelangt.

Unter der Annahme, dass auf dem Filter Material granitischen Ursprungs abgeschieden wird, lässt sich an Hand des gefundenen Al-Gehaltes auf den Filtern ($16\mu\text{g Al}/500\text{ ml}$) die totale Materialmenge abschätzen. Wenn wir annehmen, dass Granit durchschnittlich 8.1 % Al enthält /65/, beträgt das Gewicht des auf dem Filter deponierten Materials ungefähr 0.4 mg/l. Diese Menge liegt bedeutend tiefer als der von Ricq-de Bouard /66/ gewogene Rückstand auf einem 0.35μ Filter. Er findet Mengen zwischen 2 - 20 mg/l geschmolzenes Eis für den Glacier du Mont de Lans (im Oisans Pelvoux Massiv).

11.2. Die gelösten Bestandteile im Gletschereis

Bevor wir im folgenden die Resultate diskutieren, die wir für die gelösten Bestandteile im Eis erhalten haben, wollen wir den Begriff "gelöst" definieren, so wie er durch unser experimentelles Vorgehen gegeben ist. Unter gelöst verstehen wir

- a) Stoffe, die echt gelöst sind,
- b) Festkörper, deren Durchmesser $< 0.1\mu$ ist, d.h. Stoffe und Partikel, die bei der Filtration durch das 0.1μ Filter nicht zurückgehalten werden.

11.2.1 Der Vergleich unserer Daten für Spurengehalte im Eis mit denen anderer in temperiertem Gletschereis

Tabelle 18 enthält die Resultate, die von anderen Autoren im Eis temperierter

Tabelle 18: Publizierte Resultate von Eisanalysen temperierter Gletscher (Gehalte in ppb)

Autor	Ort, Höhe ü. d. Meer	Proben- tiefe m	Filter μ	Na	Al	Cl	K	Ca	Mn	Fe
diese Arbeit	Jungfrauoch, 3470m	0-4	0.1	52	3.4	156	104	186	2.1	1.8
Briat, 1974 13	Col du Midi, 3520m	57-159	-	63	110	101	56	7	1.5	54
Soucher et al., 1973 67	Glacier d' Argentière, 2175m		0.45	160	-	-	220	250	-	-
"	Mer de Glace		0.45	150	-	-	80	100	-	-
Ricq-de Bouard 66	Glacier du Mont de Lans, 3200m	0-2	0.35	100	-	-	20	110	-	-
"	Glacier du Mont de Lans, 3200m	2-7	0.35	10	-	-	10	80	-	-

Gletscher ermittelt wurden. Die Anzahl der verfügbaren Arbeiten ist - ganz im Gegensatz zu den Arbeiten über polares Eis - sehr klein, ebenso die Anzahl der gemessenen Elemente. So sind für die Elemente Sc, V, Co, Cu, Zn, As, Br, Mo, Cd, Sb, La, Sm und Eu überhaupt keine Vergleichswerte bekannt, weshalb sie in Tabelle 18 weggelassen wurden.

Die von uns ermittelten Gehalte für das Jungfrauoch liegen etwa im Bereich der Werte von anderen Gletschern. Dass Briat /13/ sehr viel höhere Werte für Al und Fe findet als wir, ist u.E. auf den Umstand zurückzuführen, dass Briat seine Proben nicht filtriert hat; für das Al haben wir ja gezeigt (Abschnitt 11.1.1), dass es fast vollständig vom Filter zurückgehalten wird.

11.2.2 Die Element-Korrelationen der im Eis gelösten Bestandteile

Zur Prüfung der Frage, wie konstant die Zusammensetzung der Spurenelemente im ganzen Bohrkern ist, wurden Element-Element-Korrelationen berechnet, wozu jedes analysierte Bohrkernstück ein Datenpaar lieferte.

Die Resultate für einige ausgewählte Paare sind in Form von Korrelationsmatrizen in den Figuren 16 bis 21 dargestellt. Die Elementpaare Na/Cl, Na/Br, Na/K, K/Zn, Br/Cl, La/Eu und Sm/La sind zudem als Korrelationsdiagramme in den Figuren 22 bis 28 wiedergegeben.

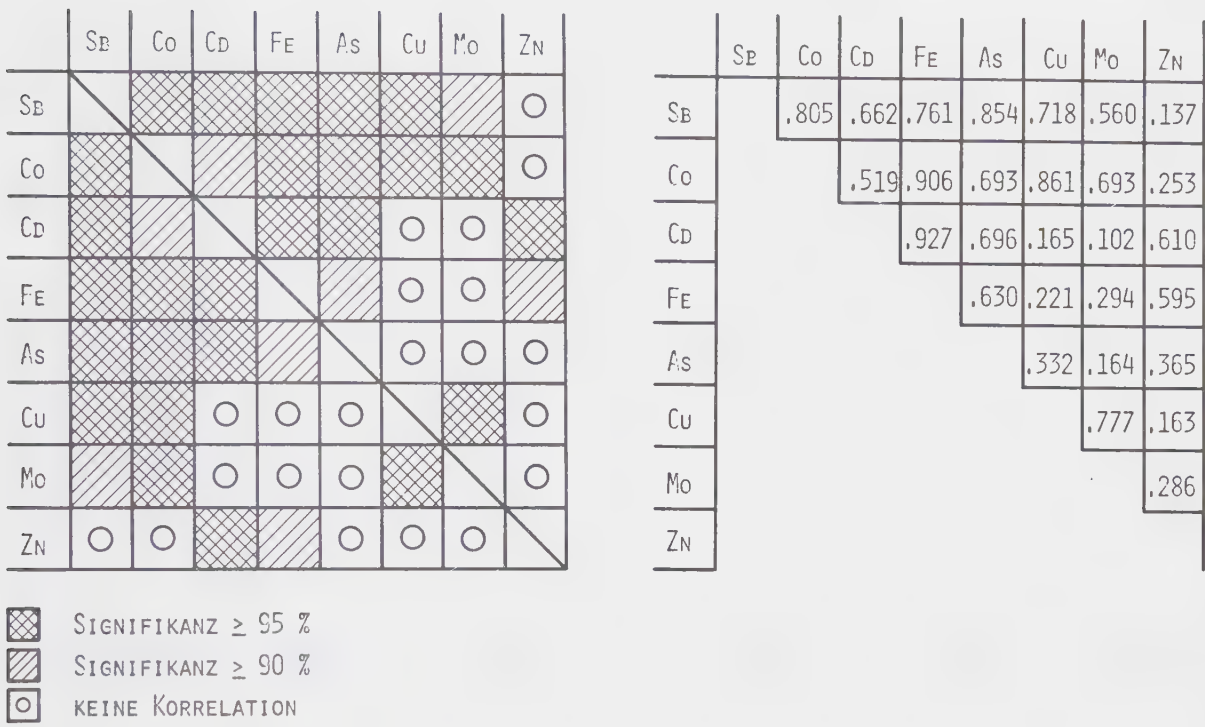
Figur 16 und 17 : Korrelationsmatrix und r-Werte der Elemente Na, K, Zn, Cl, Br und Mn im Gletschereis

	Na	K	Zn	Cl	Br	Mn
Na						
K						
Zn					○	
Cl						○
Br			○			○
Mn				○	○	

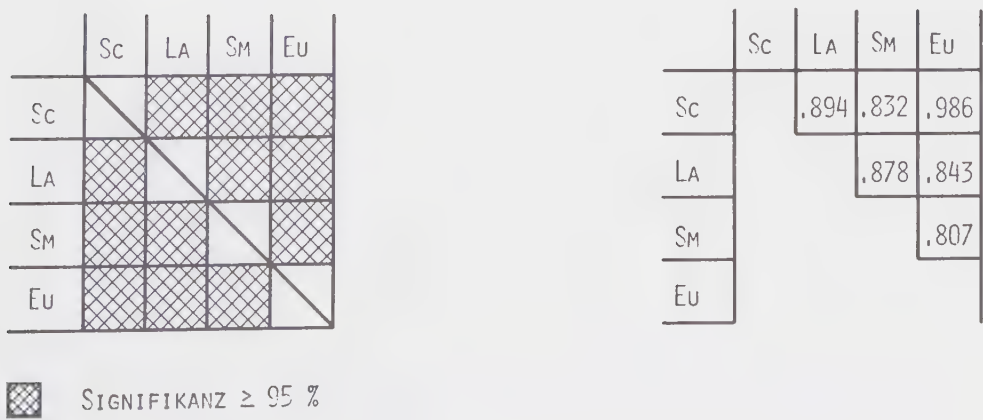
-  SIGNIFIKANZ $\geq 95 \%$
-  SIGNIFIKANZ $\geq 90 \%$
-  KEINE KORRELATION

	Na	K	Zn	Cl	Br	Mn
Na		.943	.925	.744	.704	.615
K			.995	.651	.475	.474
Zn				.616	.067	.468
Cl					.857	.126
Br						.252
Mn						

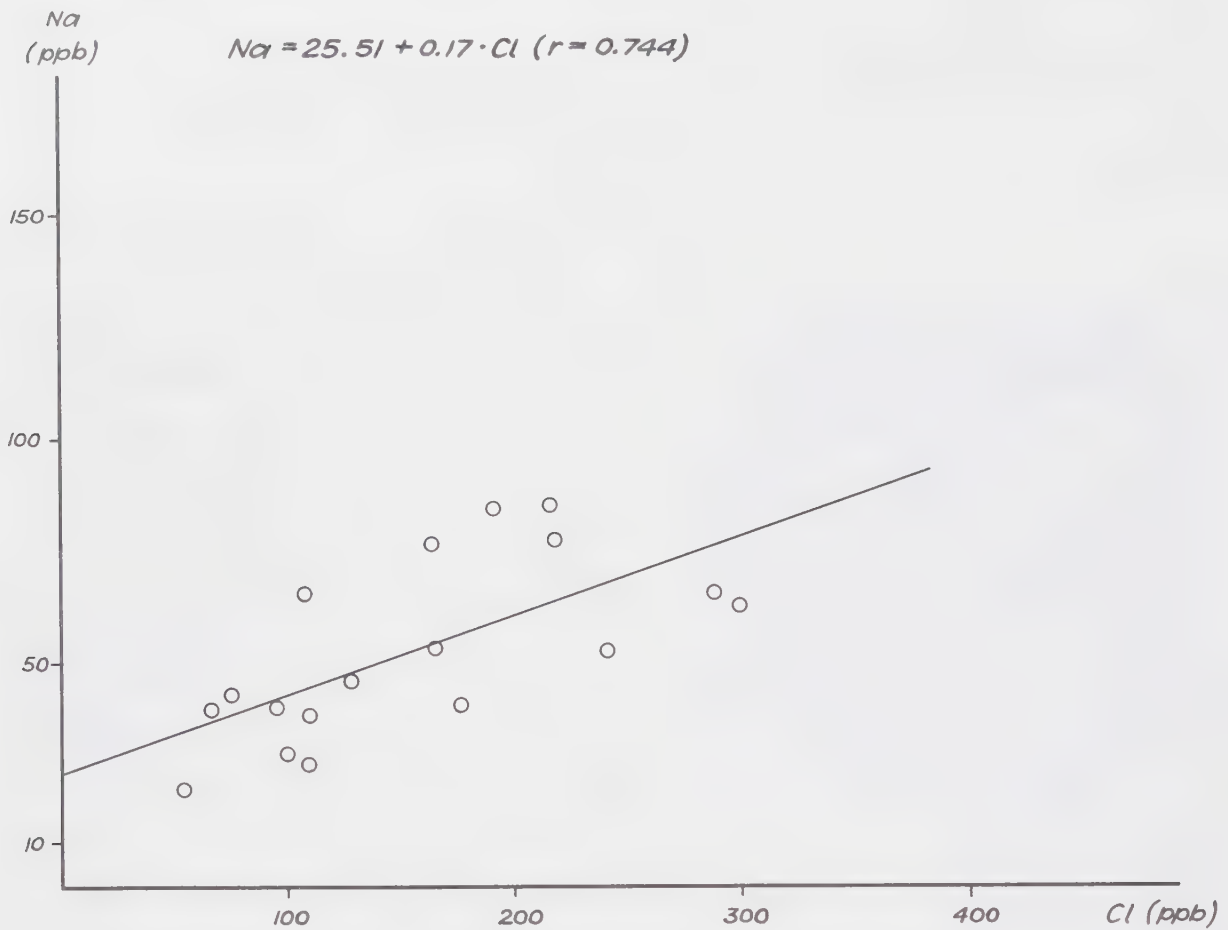
Figur 18 und 19 : Korrelationsmatrix und r-Werte der Elemente
Sb, Co , Cd, Fe, As, Cu, Mo und Zn im Gletschereis



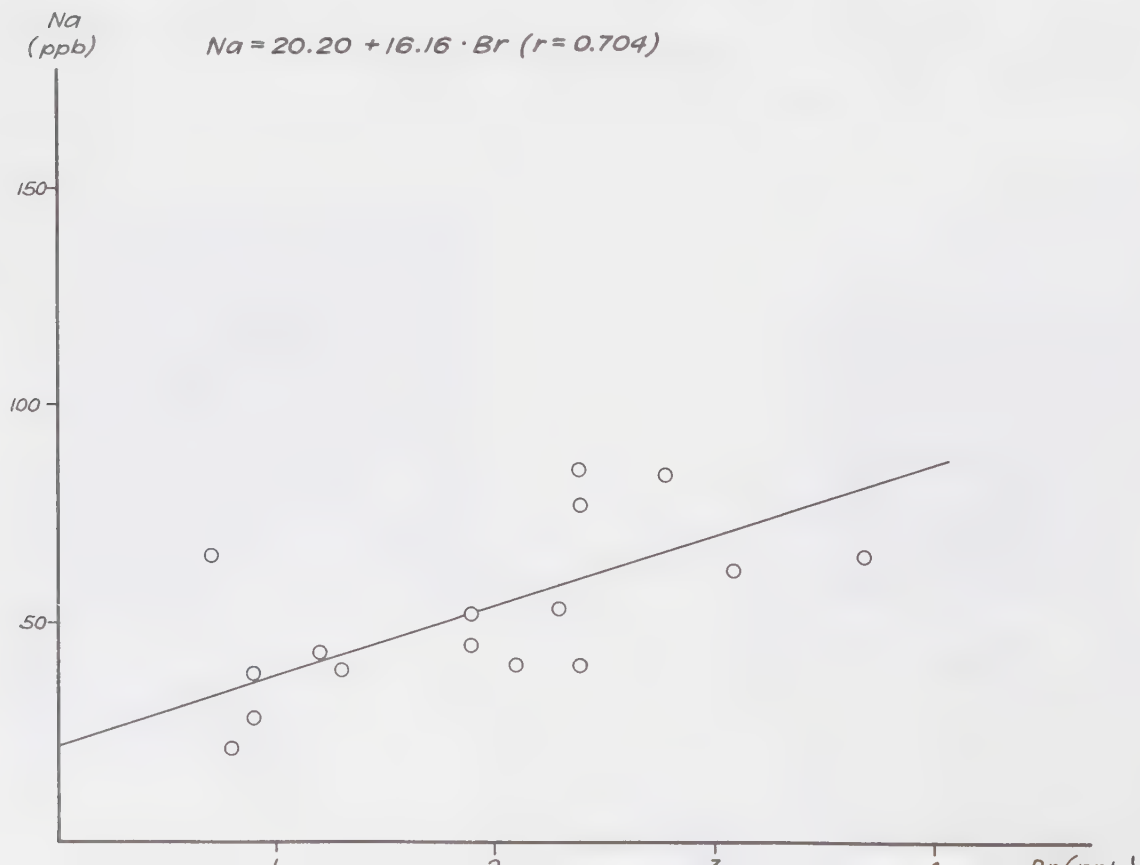
Figur 20 und 21 : Korrelationsmatrix und r-Werte von Sc und
den Seltenen Erden im Gletschereis



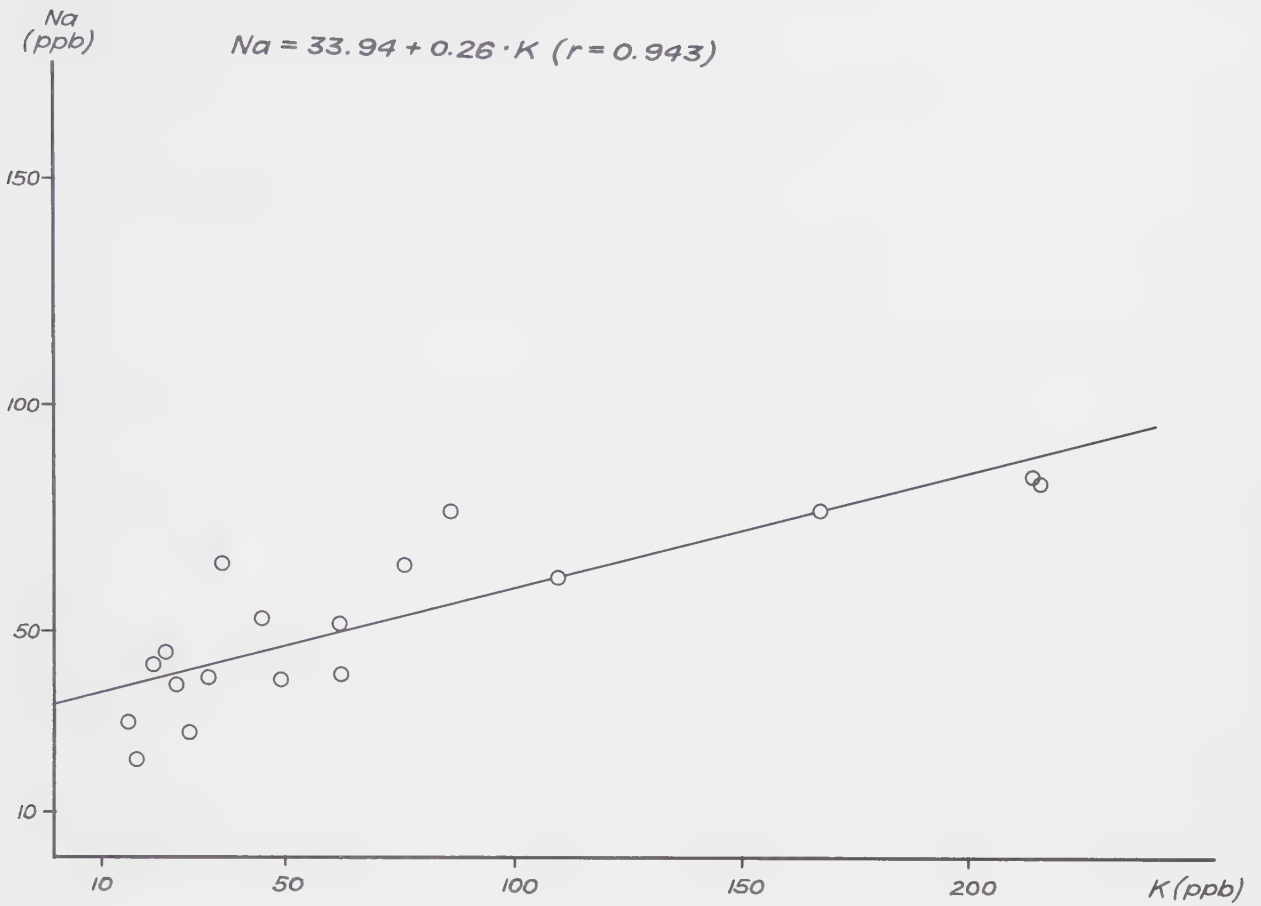
Figur 22 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares Na/Cl



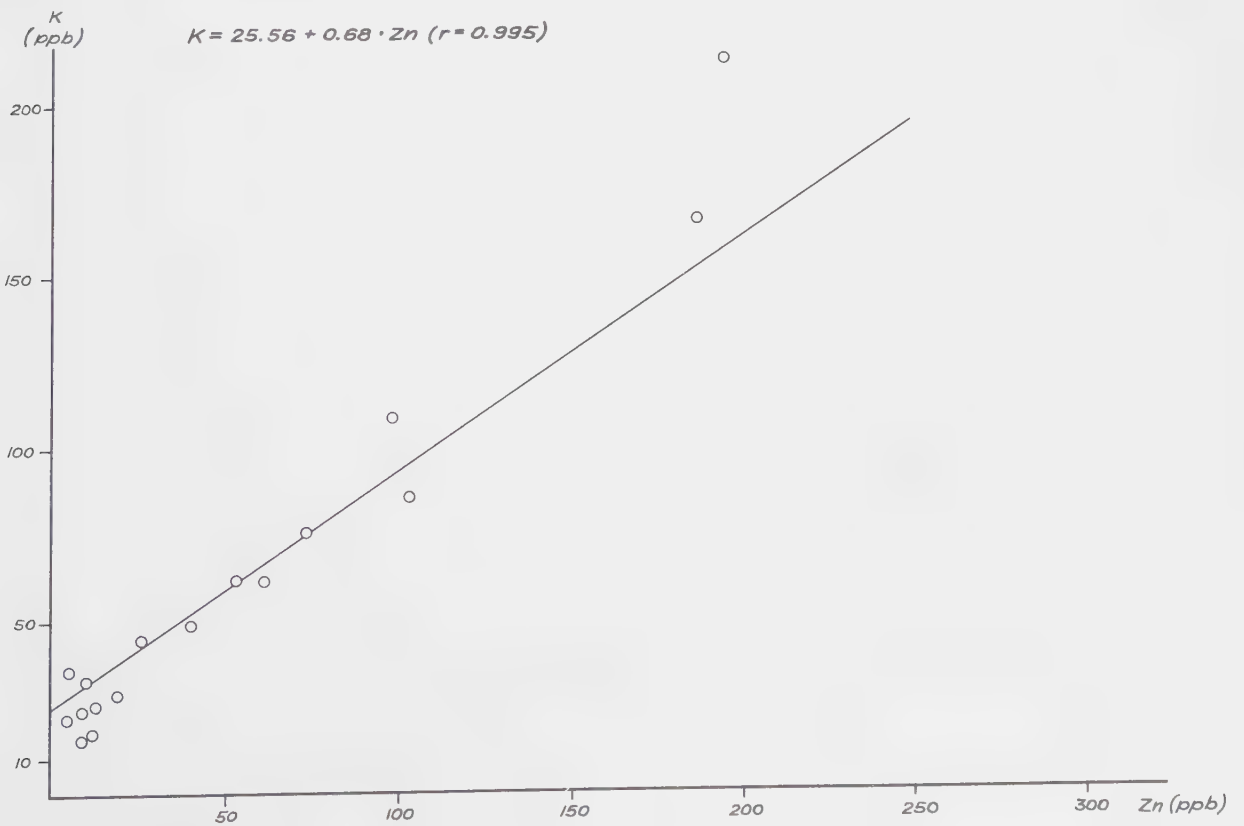
Figur 23 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares Na/Br



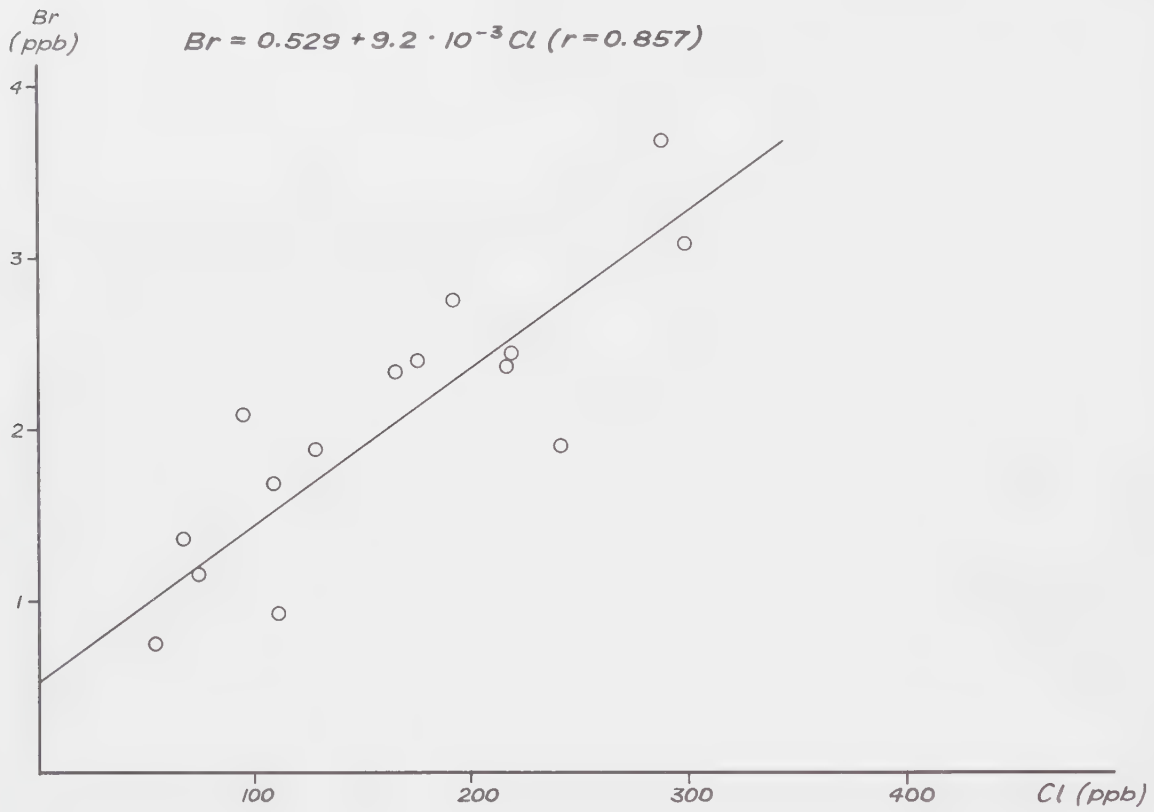
Figur 24 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares Na/K



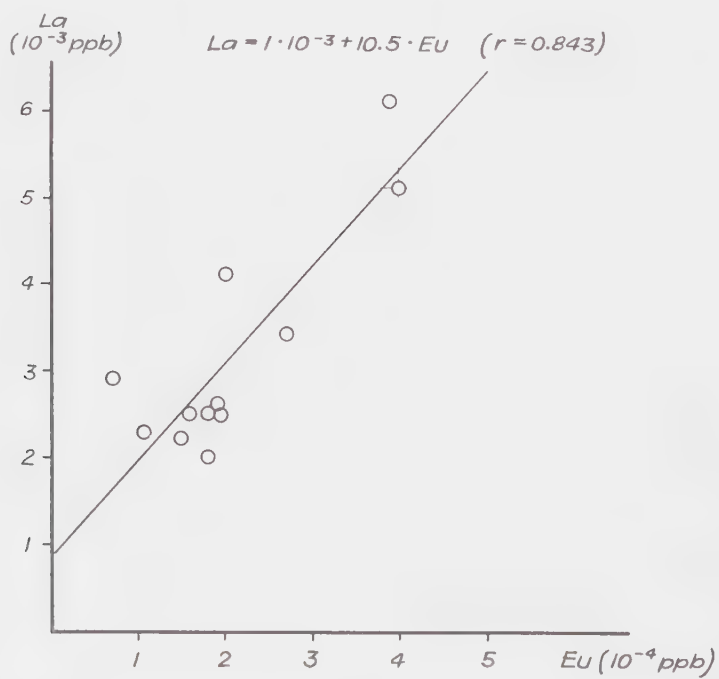
Figur 25 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares K/Zn



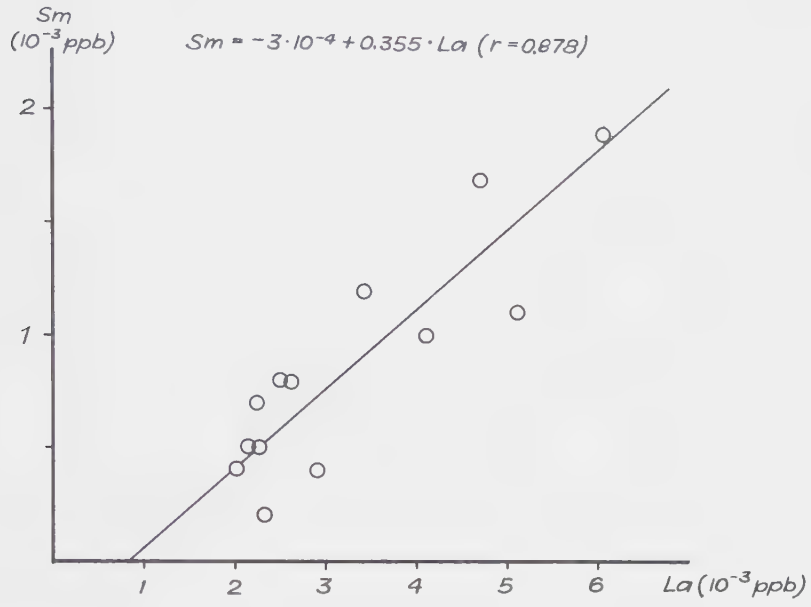
Figur 26 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares Br/Cl



Figur 27 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares La/Eu



Figur 28 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares Sm/La



Obwohl die in den Figuren 16 bis 21 dargestellten Ergebnisse der Korrelationsanalyse nur einen Teil aller Elemente repräsentieren, gewinnt man den Eindruck, dass viele der gemessenen Elemente untereinander korreliert sind. Zudem ist zu berücksichtigen, dass weitere, möglicherweise vorhandene Korrelationen durch den zum Teil erheblichen Fehler der Analysenresultate oder durch einzelne Ausreisser verdeckt werden können.

Es scheint deshalb nicht unvernünftig zu folgern, dass die Zusammensetzung der gelösten Spurenelemente über den untersuchten Bohrkern ziemlich konstant ist. Dieser Befund ist analog zu demjenigen für das auf den Filtern zurückbleibende Material (Abschnitt 11.1.2). Dies bedeutet, dass eine Quelle mit mehr oder weniger konstanter Elementzusammensetzung sowohl für die löslichen als auch für die unlöslichen Verunreinigungen im Gletschereis verantwortlich ist.

Ueberraschend ist vielleicht die strenge Korrelation zwischen K und Zn (der gefundene Korrelationskoeffizient ist bedeutend grösser als bei allen möglichen anderen Elementpaaren); eine Erklärung ist diesbezüglich im Moment nicht möglich.

11.2.3 Mögliche Quellen für die im Eis gefundenen Spurenelemente

Ca ist das Metall, das im Eis die grösste Konzentration aufweist. Obwohl unter dem festen Material auf dem Filter Calcit identifiziert wurde, befindet sich nur ein kleiner Anteil des gesamten Ca beim unlöslichen Material. Es ist somit zu schliessen, dass die Quelle für das Ca im Gletschereis eine lösliche Ca-Verbindung ist. Als eine solche Ca-Quelle kommt z.B. feiner Kalksteinstaub in Frage, der sich unter Einwirkung von CO_2 im Schmelzwasser des Gletschereises gemäss $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$ löst.

Wenn diese Hypothese zutrifft, so sollten auch weitere im Kalkgestein vorhandene Elemente im Eis gelöst sein, und zwar in der richtigen Relation zu Ca. Die Prüfung erfolgt durch den Quotienten

$$\left(\frac{\text{Element X}}{\text{Ca}} \right)_{\text{Eis}} \bigg/ \left(\frac{\text{Element X}}{\text{Ca}} \right)_{\text{Kalk}}$$

wobei für die Kalkwerte wiederum der Standardkalk ZGI-KH /62,68/ herbeigezogen wird.

Tabelle 19 zeigt, dass die Elemente Al, Fe, V, Sc, La, Sm und Eu einen Quotienten zwischen 0.4 und 1.1 aufweisen. Angesichts der Unsicherheit, wie gut der benutzte Standardkalk mit dem lokal vorhandenen Kalk übereinstimmt, liegen diese Quotienten genügend nahe bei 1, um die Herkunft der Elemente Ca, Al, Fe, V, Sc, La, Sm und Eu aus Kalk wahrscheinlich zu machen. Diese Elemente wurden zudem auf ihre Korrelation mit Ca (nach : $\text{Konzentration X} = a + b \cdot \text{Konzentration Ca}$) in den einzelnen Bohrkernstücken geprüft.

Tabelle 19 : Normierung an Standardkalk und Meerwasser

Element	mittlere Konzentration ppb	Normierung an Kalk ZGI-KH /62,68/ über Ca	Normierung an Meerwasser /69/ über Na
Ca	186	1.0	
Al	3.4	0.5	
Fe	1.8	0.5	
V	$1.4 \cdot 10^{-2}$	1.0	
Sc	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.5	
La	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.4	
Sm	$8.6 \cdot 10^{-4}$	0.6	
Eu	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1.1	
Mn	2.1	5	$1.1 \cdot 10^6$
Co	$2.7 \cdot 10^{-2}$	12	$1.4 \cdot 10^4$
Sb	$5.8 \cdot 10^{-3}$	43	3600
K	104	56	56
As	$5.7 \cdot 10^{-2}$	106	460
Na	52	116	1.0
Cu	$8.6 \cdot 10^{-1}$	159	$2.0 \cdot 10^5$
Zn	106	17800	$4.4 \cdot 10^6$
Mo	$8.7 \cdot 10^{-3}$	sehr gross	180
Cd	$8.0 \cdot 10^{-2}$	"	$1.7 \cdot 10^5$
Cl	156	"	1.7
Br	2.0	"	6.2

Tabelle 20 : Korrelationsanalyse Element X zu Ca

Element Y	a	b	Korrelations- koeffizient	Signifikanz %
Al	3.71	$1.68 \cdot 10^{-3}$	0.060	-
Fe	1.334	$2.81 \cdot 10^{-3}$	0.422	<90
V	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$5.46 \cdot 10^{-5}$	0.791	99.9
Sc	$2.99 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-6}$	0.410	<90
La	$5.54 \cdot 10^{-4}$	$2.13 \cdot 10^{-5}$	0.697	99
Sm	$-3.57 \cdot 10^{-5}$	$6.22 \cdot 10^{-6}$	0.733	99.5
Eu	$3.45 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-6}$	0.827	99.9

Die Resultate (Tab. 20) zeigen in der Tat eine starke Korrelation von V, La, Sm und Eu mit Ca; die Korrelation V/Ca ist in Figur 29 noch graphisch dargestellt. Wieweit diese Korrelation zur Stützung der Kalkstein-Hypothese herangezogen werden darf, muss angesichts der auch für andere Elemente festgestellten allgemeinen Tendenz zu Korrelationen offen bleiben.

Die übrigen in Tabelle 19 aufgeführten Elemente weisen Quotienten $\gg 1$ auf, d.h. für diese Elemente müssen zusätzliche, den Kalkwert weit überwiegende Quellen verantwortlich sein.

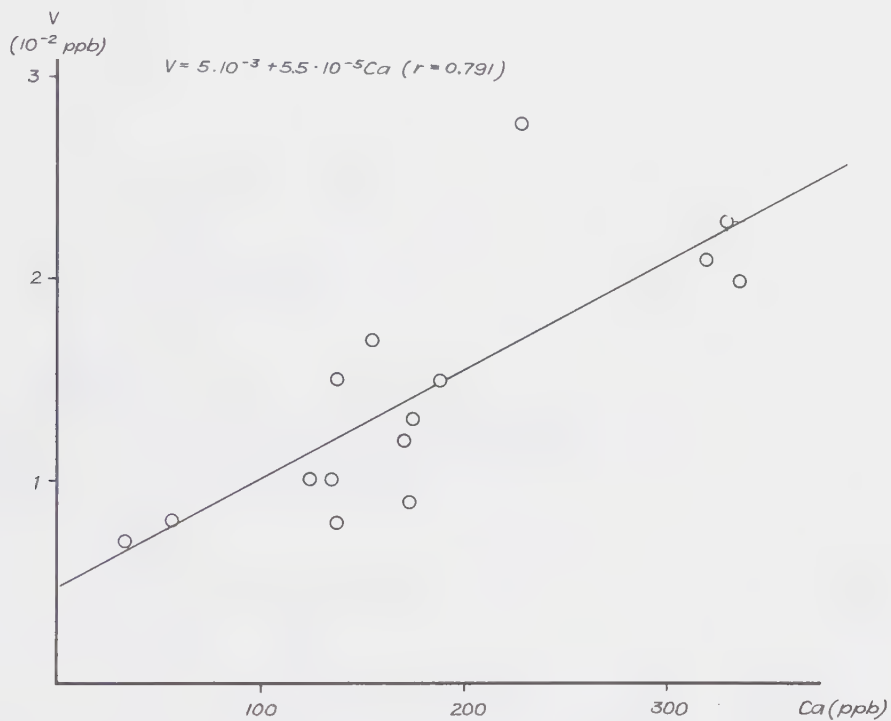
Na im Niederschlag wird gemeinhin dem vom Meer herrührenden Aerosol zugeschrieben; die Bohrstelle weist einen Abstand von 250 km zum Mittelmeer, von 350 km zur Adria und von 800 km zur Nordsee auf. Die Meersalzhypothese wird durch die Beobachtung gestützt, dass nur ein sehr kleiner Teil der gesamten Na-Menge auf dem Filter gefunden wird, d.h. dass Na zur Hauptsache als leichtlösliche Verbindung vorliegt. Wieweit die übrigen Elemente vom Meersalz herrühren, wird durch den Quotienten

$$\left(\frac{\text{Element X}}{\text{Na}} \right)_{\text{Eis}} \bigg/ \left(\frac{\text{Element X}}{\text{Na}} \right)_{\text{Meer}}$$

geprüft, der ebenfalls in Tabelle 19 enthalten ist. Es folgt, dass neben dem Na nur Cl zum grösseren Anteil vom Meersalz herrühren kann. Wenn wir eine

sehr weitgehende Anreicherung von den übrigen Elementen gegenüber dem Na bei der Bildung von Meersalz-Aerosolen ausschliessen, so können diese übrigen Elemente nicht durch die Meersalz-Hypothese erklärt werden; sie müssen ihren Ursprung deshalb in anderen Bestandteilen des Aerosols haben.

Figur 29 : Korrelationsdiagramm des Elementpaares V/Ca



11.2.4 Der Vergleich Aerosol - Eis

Die am Na normierten Eis-Daten werden in Tab. 21 mit folgenden Aerosol-Daten vom Jungfraujoch verglichen :

- 1 Rahn /61/ (Kaskadensammler mit nachgeschaltetem nicht näher definiertem Filter; Summe aller Fraktionen. Sammeldatum : April - September 1972)
- 2 Dams /58/ (Geometrisches Mittel von 20 Monatsakkumulationen von August 1973 - März 1975, abgeschieden auf Whatman Filter Nr. 41)

Der Anreicherungsfaktor ist durch folgenden Quotienten gegeben :

$$\left(\frac{\text{Element X}}{\text{Element Na}} \right)_{\text{Eis}} \bigg/ \left(\frac{\text{Element X}}{\text{Element Na}} \right)_{\text{Aerosol}}$$

Tabelle 21 : Anreicherungsfaktoren Eis-Aerosol (Jungfraujoch), resp. Regen-Aerosol (England)

Gruppe	Element	$\frac{\text{Eis}}{\text{Aerosol}}$ 1	$\frac{\text{Eis}}{\text{Aerosol}}$ 2	*	Bemerkungen	$\frac{\text{Regen}}{\text{Aerosol}}$
1	Cl	2.4	8.8	S	Anreicherung im Eis relativ z. Aerosol	0.85
2	Zn	1.5	1.5	S		0.069
	Ca	1.2	-	L	ungefähr gleiche	-
	Na	1.0	1.0	S	Verhältnisse im Eis	1.0
	K	0.80	1.3		wie im Aerosol	-
	Br	0.77	0.63	S		0.23
3	Co	0.34	0.26	L		0.072
	Mn	0.25	0.54			0.071
4	As	0.099	0.084			0.067
	Sm	0.042	0.056	L		-
	Cd	-	0.048			-
	Cu	0.038	0.18		Abreicherung im Eis	0.033
	Sb	0.028	0.011	L	relativ z. Aerosol	0.041
	La	0.021	0.037	L		-
	Sc	0.021	0.029	L		0.008
	V	0.017	0.021	L		0.043
	Fe	0.011	0.022	L		0.024
	Al	0.010	0.023	L		0.026
	Mo	-	0.009			-

* : Teilchengrößen - Einteilung nach Rahn /61/ :

S : $D \leq 0.43\mu$

L : $D = 0.65 - 4.7\mu$

Auffallend ist, dass der Anreicherungsfaktor keine Konstante ist, sondern eine ausgesprochene Differenzierung über drei Größenordnungen zeigt. Es lassen sich ganz grob die in Tabelle 21 angedeuteten vier Gruppen unterscheiden.

In der folgenden Diskussion sollen einige Effekte erwähnt werden, die u.a. zu den gefundenen Resultaten führen können :

- 1) Eine mögliche Ursache für die festgestellte Differenzierung des Cl (Anreicherung im Eis gegenüber dem Aerosol) könnte darin liegen, dass gasförmige Cl-Verbindungen bei der Luftfiltration nicht erfasst werden (Luft enthält $1-5 \mu\text{g HCl/m}^3$ /70/), dagegen durch Niederschläge aus der Atmosphäre ausgewaschen werden und so ins Eis gelangen. Der für Cl gefundene Anreicherungsfaktor von 9 resp. 2.4 würde bedeuten, dass sich Cl vorwiegend als gasförmige Verbindung in der Atmosphäre befindet. Eine entsprechende Differenzierung von Br wird dagegen nicht beobachtet.

Als mögliche Ursache für die festgestellte Differenzierung, resp. Nicht-Differenzierung der übrigen Elemente sollen Korngrößen- und Löslichkeitseffekte diskutiert werden.

- 2) Korngrösseneffekt : Rahn /61/ hat am Jungfraujoch-Aerosol gezeigt, dass die Zusammensetzung von Aerosolpartikeln sich mit ihrem Durchmesser ändert. Wenn wir annehmen, dass die Aerosolpartikel ungelöst, d.h. als feste Partikel in das Eis gelangen, so ist auf Grund der unterschiedlichen Sammelkriterien eine Differenzierung zu erwarten :

Beim Eis gelangen Teilchen mit $D < 0.1\mu$ zur Analyse, wogegen der Kaskadensammler Partikel mit $D \approx 10\mu$ erfasst.

Es ist nun auffallend, dass in Gruppe 4 (die eine ausgeprägte Differenzierung zeigt) nur Elemente vertreten sind, die nach Rahn /61/ bevorzugt grossen (L-) Partikeln zuzuordnen sind. Umgekehrt sind Elemente, die Rahn /61/ kleinen (S-) Partikeln zuordnet, bevorzugt in der Gruppe 2 (die keine nennenswerte Differenzierung zeigt) zu finden. Dies deutet darauf hin, dass die

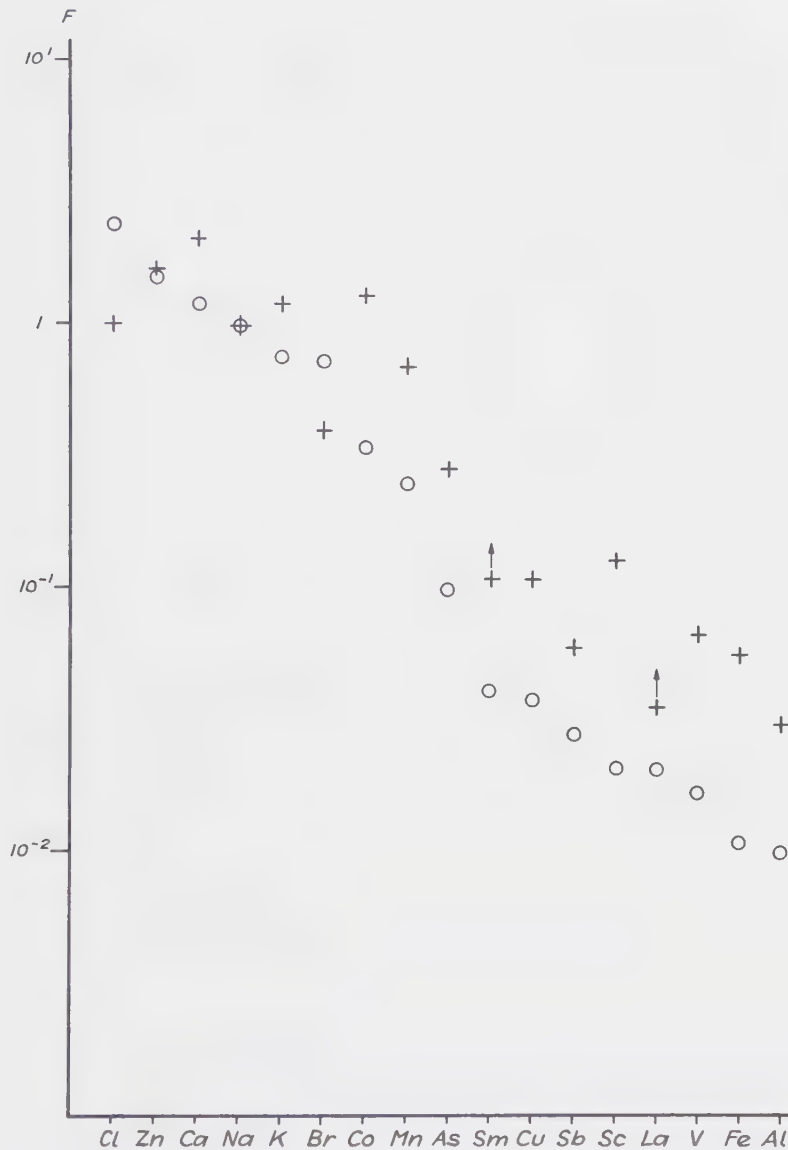
beobachtete Differenzierung zwischen Eis- und Aerosolresultaten wenigstens z.T. dadurch bedingt ist, dass bei der Eisanalyse Teilchen mit $D > 0.1\mu$ ausgeschlossen werden.

Dass die Differenzierung Eis/Aerosol stark durch die Korngrösse der Aerosolpartikel bedingt ist, geht aus der folgenden Betrachtung hervor : Wird mit den Daten von Rahn /61/ der Anreicherungsfaktor einmal auf Grund der Summe aller Kaskadenstufen ($D < 10\mu$) und einmal auf Grund der nur im abschliessenden Filter des Kaskadensammlers abgeschiedenen Partikel ($D < 0.4\mu$) berechnet, so ergeben sich signifikante Unterschiede. Die entsprechenden Daten sind in Figur 30 miteinander verglichen. Auffallend ist insbesondere, dass sich die Anreicherungsfaktoren der Elemente der Gruppen drei und vier stark erhöhen (d.h. näher bei 1 liegen), wenn nur die Filterwerte des Kaskadensammlers benutzt werden. Daraus kann wiederum geschlossen werden, dass die im Eis gefundenen Elemente in ihrer Zusammensetzung näher bei den feinsten Partikeln des Aerosols als beim Durchschnitt aller Aerosolpartikel stehen.

- 3) Löslichkeitseffekt: Ein reiner Korngrösseneffekt (wie unter 2 beschrieben) kann nur für vollständig ungelöste Partikel diskutiert werden. Sind die Partikel jedoch teilweise oder ganz wasserlöslich, so kann auch eine unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Aerosolpartikel zur beobachteten Eis/Aerosol-Differenzierung beitragen. Solange jedoch die exakte chemische Natur von Aerosolpartikeln nicht geklärt ist, ist dieser Einfluss schwierig zu beurteilen. Ein Hinweis darauf, dass Lösungsmechanismen eine Rolle spielen, ist z.B. darin zu erblicken, dass die dreiwertigen, leicht hydrolyisierbaren Elemente gehäuft in der 4. Gruppe (d.h. bei der grössten Differenzierung) auftreten.

Einen grossen Einfluss scheint die Löslichkeit beim Ca auszuüben. Ca ist nach der Rahn'schen Klassifizierung des Jungfraujoche Aerosols den grossen Partikeln zuzuordnen und man sollte in Analogie zu anderen, bevorzugt in grossen Partikeln vertretenen Elementen, einen Anreicherungsfaktor von etwa 0.01 erwarten, während man tatsächlich einen Wert von etwa 1 findet. Dies kann davon herrühren, dass die grossen Ca-haltigen Aerosolpartikel eine gute Löslichkeit haben; diese Deutung findet eine Stützung in der Beobachtung, dass das bei der Filtration der Eisproben abgetrennte Material nur einige wenige Prozente des gesamthaft vorhandenen Ca enthält (Tab. 16).

Figur 30 : Die Anreicherung der Elemente in Eis gegenüber dem Aerosol, in beiden Fällen auf das Na bezogen



Die Berechnung der Anreicherungsfaktoren F erfolgt durch den Quotienten

$$\left(\frac{\text{Element X}}{\text{Element Na}} \right)_1 \bigg/ \left(\frac{\text{Element X}}{\text{Element Na}} \right)_2$$

Der Quotient 1 wird aus den geometrischen Mittelwerten der verschiedenen Spurenelementen in Eis berechnet; der Quotient 2 wird einmal auf Grund der Summe aller Kaskadenstufen /61/ (o) und einmal auf Grund der nur im abschliessenden Filter des Kaskadensammlers abgeschiedenen Partikel berechnet (+).

Vergleich mit anderen Untersuchungen :

Eine dieser Arbeit vergleichbare Untersuchung, bei der der Spurengehalt im temperierten Gletschereis und im Aerosol vom selben geographischen Ort untereinander verglichen werden können, existiert unseres Wissens nicht. Aus englischen Untersuchungen sind jedoch Daten über Regen und Aerosol vom selben Ort bekannt. Die entsprechenden, wieder an Na normierten Anreicherungsfaktoren Regen/Aerosol für die Penmaen-Station /2/ sind in Tab. 21, Kol.7 angeführt, wobei sich die Regenwerte auf "lösliche" Anteile (nach Filtration über Whatman 42, Porengrösse 2.5μ) beziehen.

Der Vergleich mit den Werten vom Jungfraujoeh zeigt eine bemerkenswerte Uebereinstimmung bei den Elementen der Gruppe 4. Grössere Abweichungen zeigen Cl und Br; dies ist jedoch fast sicher die Folge der experimentell unzulänglichen Behandlung des Regenwassers (Verdampfung des Regenwassers bei erhöhter Temperatur in offenen Gefässen vor der Aktivierungsanalyse!). Sehr gross sind die Unterschiede für Zn; ob dafür Unterschiede in der Korngrösse und/oder der Löslichkeit der Zn-haltigen Aerosolpartikel zwischen den beiden Orten verantwortlich sind, muss offen bleiben.

11.2.5 Der Vergleich der Spurengehalte in Eis und Regen

Eine Analyse der Niederschläge vom Jungfraujoeh existiert unseres Wissens nach nicht. Zum Vergleich werden deshalb Regenwasseranalysen anderer schweizerischer Stationen herangezogen /71/. Diese Werte beziehen sich auf den in $0.1N\ HNO_3$ löslichen Anteil des Regenwassers. Die Mittelwerte der sechs Stationen Ebertswil ZH, Zürich (Botanischer Garten), Dübendorf ZH, Altnau TG, Wahlendorf BE und Echallens VD für das Jahr 1974 sind in Tab. 22 wiedergegeben, wobei die in Tab. 21 gewählte Reihenfolge der Elemente übernommen wurde.

Tabelle 22 : Vergleich der Spurengehalte in Eis und Regen

Element	Mittelwerte Regen CH ppb	Eis (ppb) Regen (ppb)	Anreicherungs- faktor Eis/Regen normiert an Na
Zn	300	0.11	0.92
Ca	1990	0.08	0.66
Na	400	0.12	1
K	620	0.10	0.77
Mn	18	0.10	0.82
Cd	0.81	0.07	0.55
Cu	85	0.004	0.035
Fe	200	0.009	0.070

Ein Vergleich dieser Regenwerte mit den Eiswerten scheint natürlich angesichts der unterschiedlichen Definition des "löslichen" Anteils etwas problematisch. Da jedoch festgestellt wurde, dass bei den nicht angesäuerten Eisproben die Elemente Ca, Na, K und Mn sich zu mindestens 85 % im löslichen Anteil befinden (vergleiche Tab. 16) und beim säurebehandelten Regenwasser dieser Anteil sicher noch höher liegt, darf der Vergleich wenigstens für diese Elemente gemacht werden.

Das Konzentrationsverhältnis Eis/Regenwasser (Tab. 22, Kol. 3) für die Elemente Ca, Na, K und Mn zeigt einen bemerkenswert konstanten Wert von 0.10 ± 0.02 ; das Eis scheint somit in Bezug auf die Elemente Ca, Na, K und Mn um einen Faktor 10 gegenüber dem Regen abgereichert zu sein.

Zn und Cd fallen etwa in denselben Bereich, während Cu und Fe bedeutend tiefer liegen. Da bei den letzten vier Elementen keine Angaben über ihre Löslichkeit unter den Bedingungen der Eisanalyse vorliegen, müssen sie hier aus der Diskussion entfallen.

Eine andere Argumentation kann davon ausgehen, dass nicht die Konzentration der Elemente in den Niederschlägen ungefähr konstant ist, sondern die totale Menge des pro Jahr und cm^2 niedergeschlagenen Elementes. Aus den bereits erwähnten Daten schweizerischer Stationen /71/ lässt sich die niedergeschlagene Na-Menge bere

nen zu $35 \pm 4 \mu\text{g Na/cm}^2$ Jahr. Die jährliche Niederschlagsmenge am Jungfrauoch beträgt etwa 3.7 m, wobei sich dieser Wert aus dem Mittelwert der Jahre 1941-1970 für die Messtelle Mönch (342 cm) und Kranzberg (401 cm) ergibt /72/. Daraus berechnet sich die erwartete Na-Konzentration zu $35 \mu\text{g}/0.37 \text{ kg} = 95 \text{ ppb}$. Dieser Erwartungswert ist bedeutend niedriger als die mittlere Na-Konzentration von 400 ppb im Regen der schweizerischen Vergleichsstationen (was sich aus den stark unterschiedlichen jährlichen Niederschlagsmengen erklärt), aber immer noch um einen Faktor 2 höher als der für das Eis gefundene Mittelwert von 50 ppb.

Die beobachtete Verarmung des Eises vom Jungfrauoch gegenüber dem Regen aus anderen Gegenden der Schweiz kann zwei Ursachen haben. Entweder ist die Ausfällung der Elemente aus der Atmosphäre durch den Regen viel wirksamer als durch den Schnee (d.h. der Unterschied ist real), und/oder die betreffenden Elemente werden durch Schmelzwasser aus dem Eis ausgewaschen (d.h. der Unterschied ist sekundärer Natur).

Der Grad der Ausfällung von Elementen aus der Atmosphäre wird durch den sogenannten "Auswaschfaktor" A_f beschrieben /59/:

$$A_f = \frac{\text{Konzentration im Niederschlag } (\mu\text{g/kg})}{\text{Konzentration in Aerosol } (\mu\text{g/kg})}$$

In Tabelle 23 sind miteinander verglichen

- der Bereich der Auswaschfaktoren, der in sechs englischen Stationen in den Jahren 1972/73 gefunden wurde /59/, unter Ausschluss der atypischen Station auf den Shetland Inseln.
- die Auswaschfaktoren für das Jungfrauoch, wobei der Gehalt im Eis als Konzentration im Niederschlag gesetzt wurde und die volumenbezogenen Aerosol-Daten /58/ auf gewichtsbezogene umgerechnet wurden (1 m^3 Luft bei 0°C und $490 \text{ mm Hg} \hat{=} 0.85 \text{ kg}$).

Tabelle 23 : Auswaschfaktoren Eis-Aerosol (Jungfrauoch),
resp. Regen-Aerosol (England)

Element	Jungfrauoch	England
Zn	2900	190 - 2100
Ca	1240	-----
Na	1900	2000 - 6500
K	2500	-----
Br	1200	370 - 1750
Co	470	230 - 1860
Mn	1020	145 - 980
As	150	180 - 490
Sm	100	-----
Cd	90	-----
Cu	350	430 - 1400
Sb	20	70 - 370
La	70	-----
Sc	60	40 - 170
V	40	180 - 600
Fe	40	180 - 600
Al	40	100 - 560
Mo	10	-----

Der Vergleich zeigt, dass die Auswaschfaktoren vom Jungfrauoch (auf der Basis Eis = Niederschlag gerechnet) für viele Elemente im Bereich der englischen Auswaschfaktoren liegen. Markante Ausnahmen sind jedoch Sb, V, Fe und Al, für die die Auswaschfaktoren vom Jungfrauoch deutlich tiefer liegen. Angesichts dieser Zweideutigkeit sowie des grossen Streubereiches der englischen Werte lässt sich auf Grund der Auswaschfaktoren nicht mit Sicherheit sagen, ob das Gletschereis vom Jungfrauoch in Bezug auf seinen Spurenelementgehalt dem (unbekannten) Niederschlag auf dem Jungfrauoch entspricht oder allenfalls abgereichert ist.

Die zweite Möglichkeit, nämlich dass das Gletschereis gegenüber dem Niederschlag infolge eines Auswaschens des Eises durch Schmelzwasser abgereichert ist, ist unseres Wissens nach nie experimentell aufgezeigt worden. Die für ein Auswaschen nötige flüssige Phase scheint jedenfalls in festem Gletschereis vorhanden zu sein. So gibt Lliboutry /73/ einen Wassergehalt von 0.2 - 1 % im Gletschereis auf 3500 m (Mont-Blanc Massiv) an; der Autor ist auch der Ansicht, dass diese flüssigen Einschlüsse sich unter dem Einfluss von mechanischer Belastung und Rekristallisation zusammenschliessen und nach unten wandern. Möglich wäre ausserdem, dass nicht erst das Eis, sondern bereits der Firn ausgewaschen wird. Vallon et al. /74/ geben an, dass jeden Sommer ca. 20 cm Wasser durch den Firn auf die Grenzfläche Firn/Eis sickern (Mont-Blanc, 3500 m). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass im Jungfraujoch an zwei Messstationen auf 3505 m und 3445 m festgestellt wurde, dass nur 85 % der jährlichen Niederschlagsmenge als Firn zurückbleibt, während 15 % durch Ablation (d.h. zum grössten Teil als Schmelzwasser) verloren gehen /72/.

11.2.6 Variation der im Eis gelösten Bestandteile mit der Tiefe

Die Konzentration von Na, K, Ca, Mn und Cl als Funktion des Abstandes von der Eisoberfläche sind in den Figuren 31 bis 35 dargestellt. Eine Verminderung der Konzentration mit zunehmender Tiefe erscheint in allen Fällen möglich. Dieser Befund stimmt überein mit den Resultaten, die für die Elemente Na, K, Ca und Mg für ein Tiefenprofil am Glacier du Mont de Lans im Oisans Pelvoux Massiv auf 3200 m erhalten wurden /66/.

Auf Grund unserer Daten kann nicht entschieden werden, mit welcher Funktion die Resultate zu beschreiben sind; um den Vergleich mit der erwähnten Arbeit /66/ zu ermöglichen, wurde die dort benutzte Funktion $\log \text{Konzentration} = a + b \cdot \log \text{Tiefe}$ auch von uns verwendet. Die Resultate der Korrelationsrechnung sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Tabelle 24 : Korrelation der im Eis gelösten Bestandteile mit der Tiefe

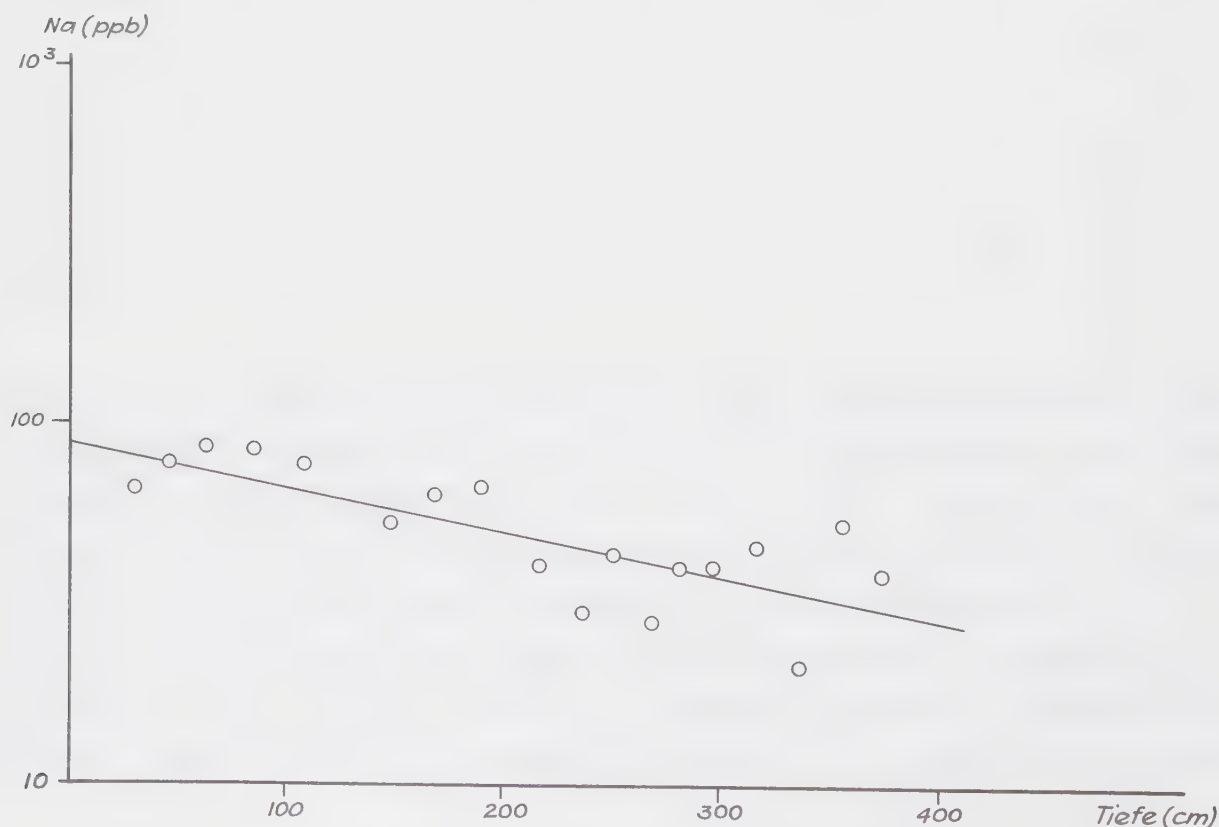
Element	a (log ppb)	b ($\text{cm}^{-1} \cdot \log \text{ppb}$)	Korrelations- koeffizient	Signifikanz %	Halbwertstiefe in m diese Arbeit	/66/
Na	1.94	$-1.21 \cdot 10^{-3}$	0.766	99.9	2.5	2.1
K	2.20	$-2.35 \cdot 10^{-3}$	0.727	99.9	1.3	1.4
Ca	2.42	$-1.04 \cdot 10^{-3}$	0.430	90	2.9	4.4
Mn	0.63	$-1.68 \cdot 10^{-3}$	0.658	99	1.8	
Cl	2.36	$-1.15 \cdot 10^{-3}$	0.574	98	2.6	

Für die Ausgleichsrechnung wurde beim K die Probe 6 und beim Cl die Probe 18 als Ausreisser ausgeschlossen. Die Fehlerrechnung zeigt, dass alle Steigungen mit einer Sicherheit von $> 95\%$ von Null verschieden sind, d.h. dass die Abnahme der Konzentration mit der Tiefe reell ist. Diese Abnahme kann auch in Halbwertstiefen ($= -\log 2/b$) ausgedrückt werden, d.h. mit dem Abstand von der Oberfläche, bei dem die ursprüngliche Konzentration auf den halben Wert gesunken ist. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 24 angeführt. Man sieht, dass sie in den gleichen Größenordnungen liegen, wie die in der zitierten Arbeit /66/ bestimmten. Der Unter-

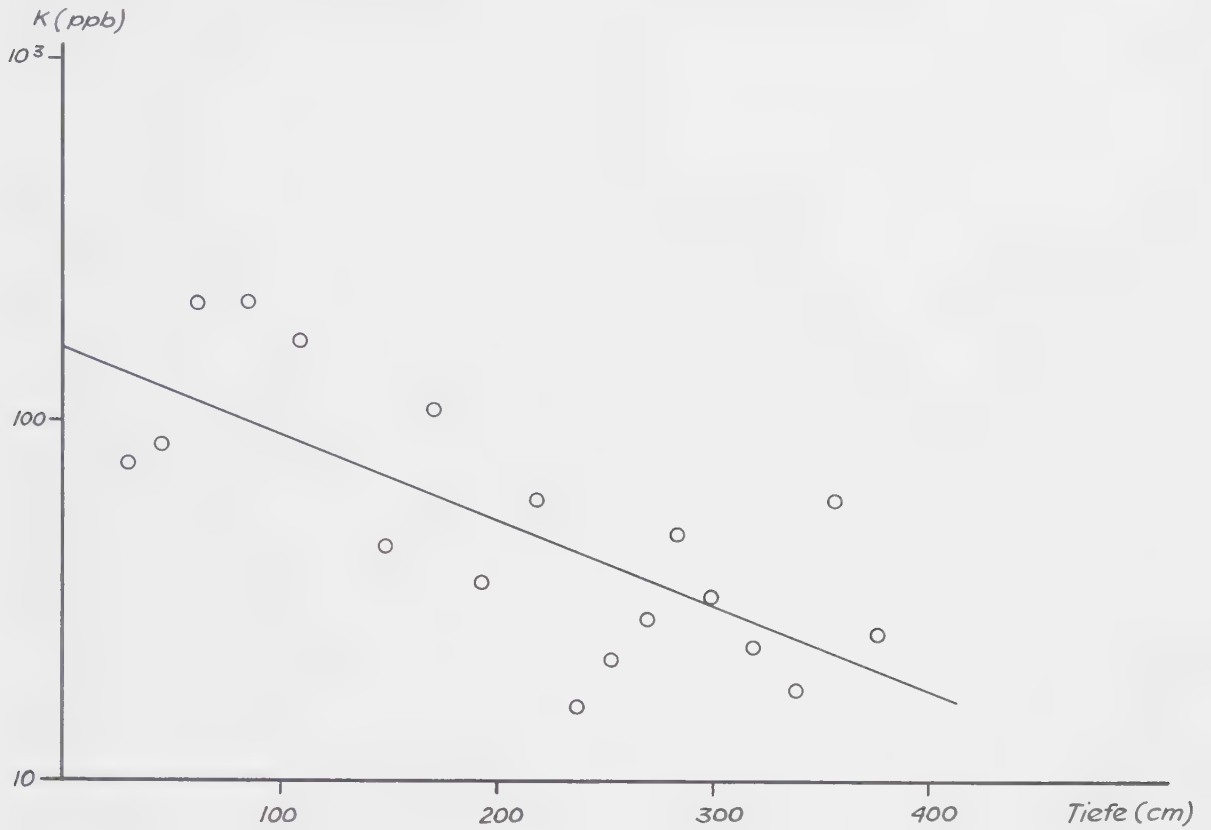
schied der einzelnen Halbwertstiefen ist auf dem 95 % Niveau nicht signifikant, d.h. ein verschiedenes Verhalten der hier betrachteten Elemente ist nicht gesichert. Die mittlere Halbwertstiefe liegt bei etwa 2 m.

Die Ursache für die festgestellte Konzentrationsabnahme mit der Eistiefe kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Eine Veränderung der Niederschläge über den kurzen Beobachtungsraum erscheint wenig wahrscheinlich. Eher könnte es sich um einen Auswascheffekt handeln, der mit grösserer Tiefe und eventuell fortschreitenden Umkristallisierungsvorgängen immer ausgeprägter wird. Es wurde bereits in Abschnitt 11.2.5 darauf hingewiesen, dass nur etwa 85 % der Niederschläge als Firn zurückbleibt, d.h. die Anwesenheit von flüssigem Wasser als Agens für den Auswascheffekt ist gegeben. Es ist in diesem Zusammenhang auch interessant zu notieren, dass der extrapolierte Oberflächenwert für Na 87 ppb beträgt und somit recht nahe am Wert von 95 ppb liegt, der unter der Hypothese einer in der Schweiz konstanten anfallenden Na-Niederschlagsmenge berechnet wurde.

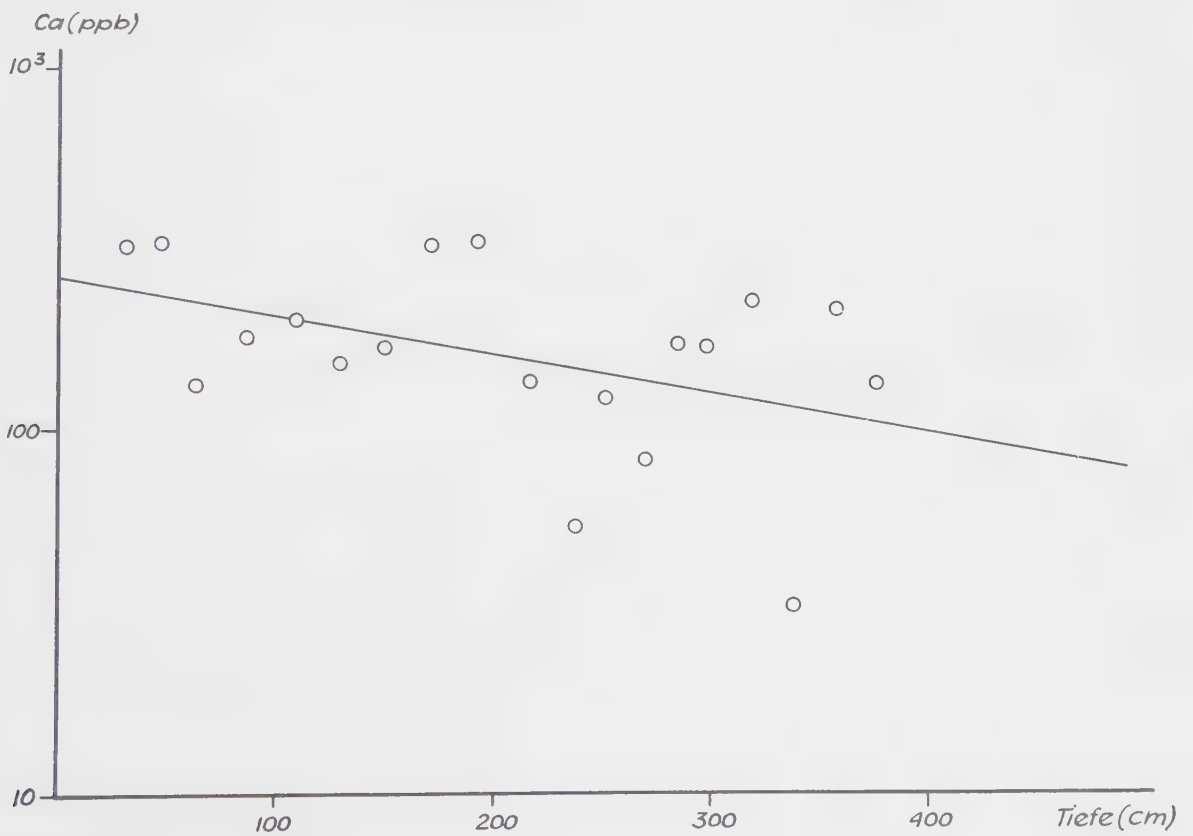
Figur 31 : Die Na-Konzentration als Funktion der Bohrtiefe



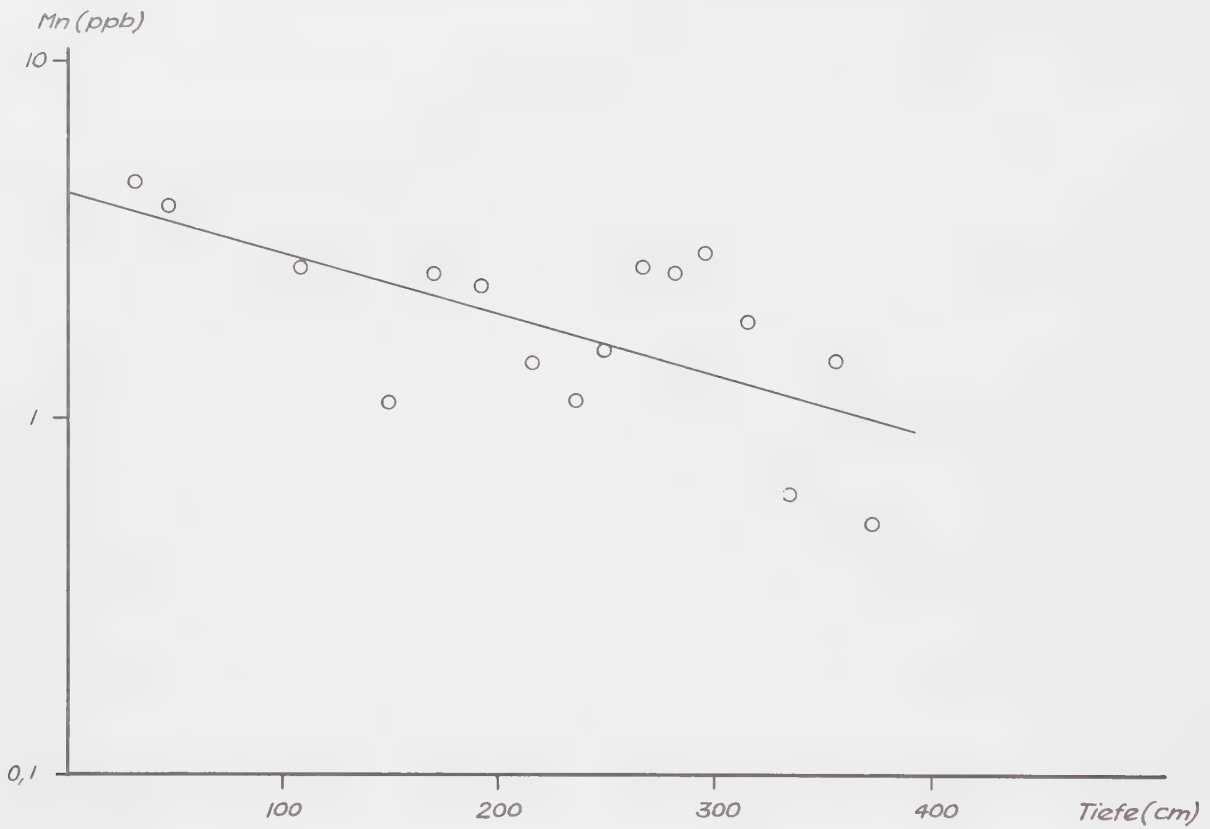
Figur 32 : Die K-Konzentration als Funktion der Bohrtiefe



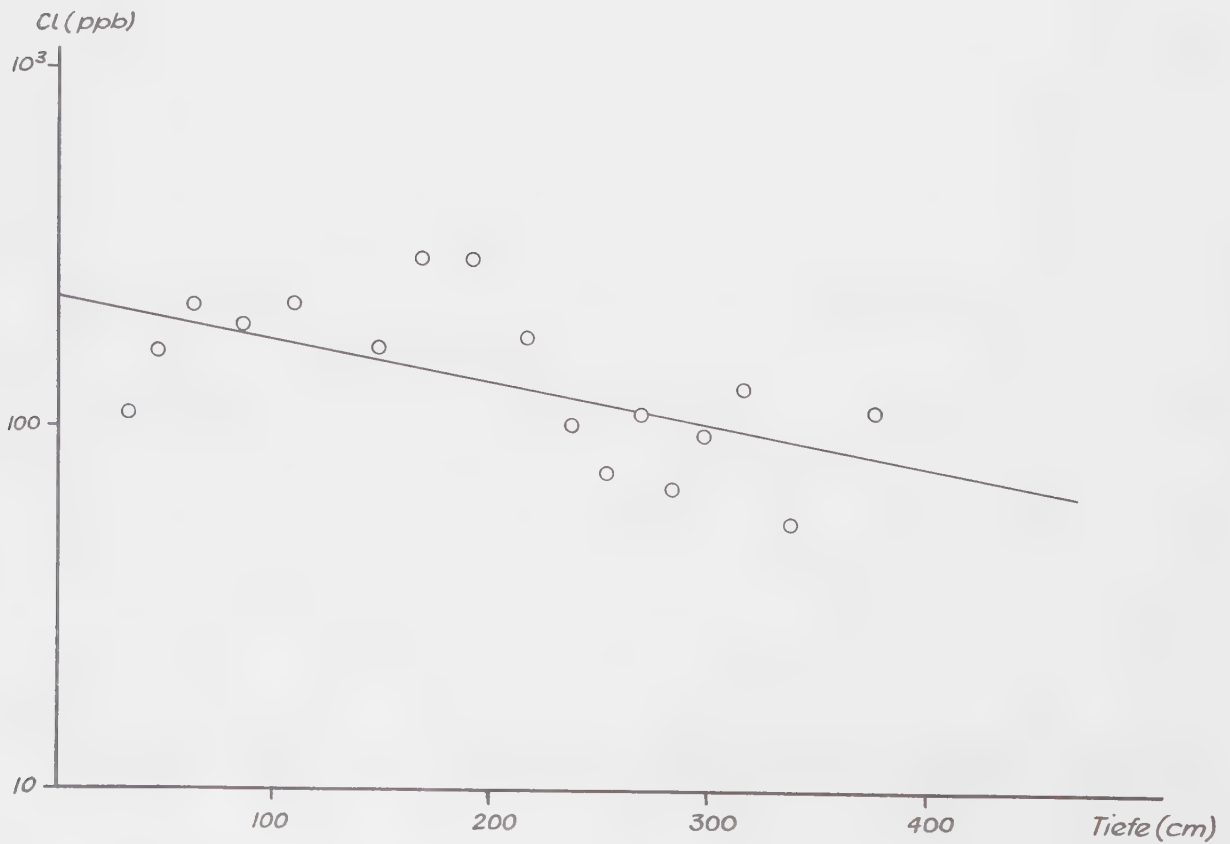
Figur 33 : Die Ca-Konzentration als Funktion der Bohrtiefe



Figur 34 : Die Mn-Konzentration als Funktion der Bohrtiefe



Figur 35 : Die Cl-Konzentration als Funktion der Bohrtiefe



12. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist :

- a) Eine neutronenaktivierungsanalytische Methode zur Bestimmung von Spurenelementen im Gletschereis zu erarbeiten.
- b) Mit dieser Methode einen Eisbohrkern vom Jungfrauoch zu untersuchen.
- c) Die erhaltenen Daten auf ihren Informationsgehalt hin zu prüfen.

In einer speziellen Quarzglasapparatur wird das Eisbohrkernstück geschmolzen und über zwei Membranfilter (8μ und 0.1μ) filtriert. Das Filtrat wird mit einer kleinen Menge Ammoniumnitrat als Trägermaterial für gelöste Spurenstoffe versetzt und gefriergetrocknet. Im Trockengut werden die Elemente Al, V, Ca, Cl, Mn, Na, K und Br durch zerstörungsfreie, instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse quantitativ bestimmt. Weitere Elemente werden nach chemischer Abtrennung bestimmt, nämlich Cu, Mo, Cd, Zn, As, Sb, Fe und Co nach Extraktionen mit verschiedenen Metalldiaethyldithiocarbamaten, Sc und die Seltenen Erden nach Extraktion mit Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure.

Alle gemessenen γ -Spektren werden mit dem Rechenprogramm JANE ausgewertet.

Die Reproduzierbarkeit der Analysenmethode wird an Modellwässern erprobt, deren Elementkonzentrationen denen im Eis vergleichbar sind. Die experimentelle Reproduzierbarkeit für die Aufbereitungsmethode und anschliessende Neutronenaktivierungsanalyse liegt bei den meisten Elementen bei $\pm 10\%$. Zusätzliche Unsicherheiten werden durch den Blank des Probenaufbereitungsverfahrens verursacht. Die Bestimmungsgrenze der analytischen Methode liegt je nach dem untersuchten Element zwischen $2\ \mu\text{g}$ (Ca) und $2 \cdot 10^{-5}\ \mu\text{g}$ (Sm).

Ein ca. 4 m langer Eisbohrkern vom Jungfrauoch (3470 m ü.d.M.), mit einem SIPRE-Bohrer im April 1974 gewonnen, wird in 19 Proben von 15-20 cm Länge zerlegt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Von jeder Probe werden der gefriergetrocknete Rückstand des filtrierten Schmelzwassers sowie die dazugehörigen Filter analysiert.

Aus den Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen :

A) Ausfiltriertes Material

- Im Vergleich zu den gelösten Spurenelementen im filtrierten Schmelzwasser bleiben Al und V vorwiegend ungelöst auf den Filtern zurück; dagegen finden sich Na, Cl, Ca, K und Mn zu >85 % gelöst im filtrierten Schmelzwasser.
- Die Korrelationsanalyse zeigt, dass die Elemente Na, Al, K, V und Mn im ausfiltrierten Material aus einer einheitlichen Quelle stammen. Ob auch Ca von dieser Quelle herrührt, erscheint unsicher.
- Es besteht keinerlei Korrelation zwischen der Menge der Elemente auf dem Filter und ihrem Gehalt im Eis.
- Das Material auf den Grobfiltern wird mit möglichen Quellenmaterialien (Aerosol vom Jungfrauoch, Granit und Kalk) verglichen. Das hierbei erzielte Resultat deutet auf Material granitischen Ursprungs hin.
- Die Menge des ausfiltrierten Materials wird auf 0.4 mg/kg Eis geschätzt.

B) Gelöste Spurenelemente im Eis

- Die gefundenen Gehalte erstrecken sich von 200 ppb (Ca) bis zu 10^{-4} ppb (Eu).
- Die von uns erhaltenen Elementgehalte für Na, Cl, K und Ca liegen gehaltsmäßig im Bereich anderer temperierter Gletscher; für die übrigen Elemente stehen keine Vergleichsmessungen zur Verfügung. Viele der gemessenen Elemente sind untereinander korreliert. Dies weist darauf hin, dass die Zusammensetzung der gelösten Spurenelemente über den gesamten Bohrkern ziemlich konstant ist. Analog zu dem ungelösten Rückstand auf den Filtern darf angenommen werden, dass hierfür eine Quelle mit mehr oder weniger konstanter Elementzusammensetzung verantwortlich ist.
- Als mögliche Quelle für die im Eis gefundenen Spurenelemente Al, Ca, Sc, V, Fe, Sm, La und Eu kommt aufgelöster Kalk in Frage. Na und teilweise Cl können aus dem vom Meer herrührenden Aerosol stammen.
- Unter Beiziehung von Aerosol-Daten vom Jungfrauoch /58/ werden Anreicherungsfaktoren Eis/Aerosol berechnet. Diese zeigen eine ausgeprägte Differenzierung. Zur Interpretation werden Korngrößen- und Löslichkeitseffekte

diskutiert. Dabei stellt man fest, dass die im Eis gefundene Elementzusammensetzung am ehesten derjenigen der feinsten Aerosolpartikel entspricht. Ein Löslichkeitseffekt scheint besonders beim Ca eine Rolle zu spielen.

- Für die Elemente Na, K, Ca und Mn zeigt das Verhältnis der Konzentration Eis/Regenwasser (Schweiz) einen konstanten Wert. Das Eis ist verglichen mit dem Regen um einen Faktor 10 abgereichert. Zwei mögliche Ursachen werden für diesen Befund aufgezeigt:

Die Zusammensetzung der Niederschläge auf dem Jungfraujoch entspricht nicht derjenigen des Mittellandes und/oder die betreffenden Elemente werden aus dem Eis ausgewaschen.

- Bei den Elementen Na, K, Ca, Mn und Cl konnte eine Verminderung des Elementgehaltes in Abhängigkeit der Tiefe gefunden werden. Die mittlere Halbwertstiefe beträgt bei allen Elementen ~ 2 m. Der Unterschied der Halbwertstiefen für die einzelnen Elemente ist auf dem 95 % Niveau nicht signifikant. Als Grund für den beobachteten Effekt wird ein Auswaschen der Elemente aus dem Eis vermutet.

13. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ J. Brocas, E. Picciotto
J. Geophys. Res. 72, 2229 (1967)

- /2/ N.J. Pattenden
AERE-R7729, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1974

- /3/ R.S. Cambray, D.F. Jefferies, G. Topping
AERE-R7733, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1975

- /4/ W. Dansgaard, S.J. Johnson, J. Møller, C.C. Langway jr.
Science 166, 377 (1969)

- /5/ M. Murozumi, T.J. Chow, C. Patterson
Geochim. Cosmochim. Acta 33, 1247 (1969)

- /6/ J.H. Cragain, M. Herron, C.C. Langway jr.
The Chemistry of 700 Years of Precipitation at Deye-3, Greenland
U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory
Hanover, New Hampshire 03755
Research Report 341, 1975

- /7/ B. Stauffer, persönliche Mitteilung

- /8/ D.E. Robertson
Anal. Chim. Acta 42, 533 (1968)

- /9/ D.F. Schutz, K.T. Turekian
Geochim. Cosmochim. Acta 29, 259 (1965)

- /10/ J.F. Slowey, D.W. Hood
Geochim. Cosmochim. Acta 35, 121 (1971)
- /11/ T.M. Tanner, L.A. Rancitelli, W.A. Haller
Water, Air and Soil Pollution 1, 132 (1972)
- /12/ C. Boutron, M. Echevin, C. Lorius
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1029 (1972)
- /13/ M. Briat
Publication 166 du Laboratoire de Glaciologie du Centre National
de la Recherche Scientifique, Grenoble, 1974
- /14/ D.E. Robertson
BNWL-SA-5174, Battelle Pacific Northwest Laboratory,
Richland, Washington 99352, 1974
- /15/ P. Ben^Ves, E. Steinnes
Water Research 8, 947 (1974)
- /16/ id., ibid., 9, 741 (1974)
- /17/ D.E. Robertson, R. Carpenter
Neutron Activation Techniques for the Measurement of
Trace Metals in Environmental Samples
NAS-NS-3114, National Academy of Sciences, Nuclear Science
Series, United States Atomic Energy Commission, 1974
- /18/ T.E. Larson, I. Hettick
Tellus VIII/2, 191 (1956)
- /19/ D.E. Robertson
Anal. Chem. 30, 1067 (1968)

- /20/ H.A. van der Sloot
Neutron Activation Analysis of Trace Elements in Watersamples
after Preconcentration on Activated Carbon
ECN-1, Netherlands Energy Research Foundation, 1976
- /21/ A. Wyttenbach
Chimia 20, 119 (1966)
- /22/ P.A. Cawse, D.H. Peirson
AERE-R7134, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1972
- /23/ J. Schmitz, J. Schneider, H. Vogg
"gwf"-wasser/abwasser 113, 318 (1972)
- /24/ K.H. Lieser, V. Neitzert
J. Radioanal. Chem. 31, 397 (1976)
- /25/ B. Salbu, E. Steines, A.C. Pappas
Anal. Chem. 47, 1011 (1975)
- /26/ W.F. Merrit
Identification and Measurement of Trace Elements in Fresh Water by
Neutron Activation
International Symposium on Identification and Measurement of
Environmental Pollutants; Ottawa, Canada, 14/-17/6/1971
- /27/ I.H. Crocker, W.F. Merrit
Water Research Pergamon Press 6, 285 (1972)
- /28/ E. Bolter, K.K. Turekian, D.F. Schutz
Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1459 (1964)

- /29/ D.Z. Piper, G.G. Goles
Anal. Chim. Acta 47, 560 (1969)
- /30/ S.H. Harrison, P.D. LaFleur
Anal. Chem. 47, 1685 (1975)
- /31/ M.J. Fishman, M.R. Midgett
Extraction Techniques for the Determination of
Co, Ni, Pb in Fresh Water by AAS
Trace Inorganics in Water, Editor: R.F. Gould
Am. Chem. Soc., Washington 1968
- /32/ T. Fujinaga et al.
J. Radioanal. Chem. 13, 301 (1973)
- /33/ D.E. Robertson
Pacific Northwest Laboratory Annual Report for 1972
to the USAEC Division of Biomedical and Environmental Research
Vol. II, part 2, p. 24, BNWL-1751 (Pt. 2)
- /34/ D. Brune, O. Landström
Radiochim. Acta 5, 228 (1966)
- /35/ G. Bart
Bestimmung von Spurenelementen in der Aare mit
Neutronenaktivierungsanalyse
Dissertation Universität Bern, 1976
- /36/ H.V. Weiss, K.K. Bertine
Anal. Chim. Acta 65, 253 (1973)
- /37/ L. Salmon
AERE-R7859, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1975

- /38/ S.E. Ragone, R. Finelli
Procedures for Removing Surface Contaminants
from Deep Ice Cores
U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory
Hanover, New Hampshire
Special Report 167, 1972
- /39/ G. Erdtmann, W. Soyka
Jül-1003-AC, Kernforschungsanlage Jülich, 1971
- /40/ A. Wytttenbach
Die zerstörungsfreie aktivierungsanalytische Bestimmung von
Na, Mg, Al, Ca, V und Mn in Gesteinen und Steinmeteoriten
EIR-Bericht Nr. 177, Eidg. Institut für Reaktorforschung,
Würenlingen, 1970
- /41/ S. Chakraborty, A. Schubiger, A. Wytttenbach
TM-CH-143, Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, 1975
- /42/ P.A. Schubiger, S. Chakraborty, A. Wytttenbach, W. Blaser
J. Radioanal. Chem. 25, 141 (1975)
- /43/ S. Bajo, A. Wytttenbach
Anal. Chem. 48, 902 (1976)
- /44/ A. Wytttenbach, S. Bajo
Anal. Chem. 47, 1813 (1975)
- /45/ S. Bajo
persönliche Mitteilung
- /46/ H. Bode, F. Neumann
Z. Anal. Chem. 172, 1 (1960)

- /47/ I. Roelandts, G. Duyckaerts
Anal. Chim. Acta 68, 131 (1974)
- /48/ H. Malissa, E. Schöffmann
Microchim. Acta, 1, 187 (1955)
- /49/ T.V. Healy
Radiochim. Acta 2, 52 (1963)
- /50/ K. Kimura
Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1038 (1960)
- /51/ id., ibid., 34, 63 (1961)
- /52/ J.J. McCown, R.P. Larsen
Anal. Chem. 33, 1003 (1961)
- /53/ J.H. Quershi, L.T. McClendon, P.D. LaFleur
NBS Technical Note 458, 70, National Bureau of Standards,
Washington, 1969
- /54/ id., Modern Trends in Activation Analysis
National Bureau of Standards Special Publication
312, Volume 1, Washington, 1969
- /55/ J.H. Quershi, P.D. LaFleur
NBS Technical Note 548, 44 (Dec. 1970)
- /56/ R. Dybczynski, A. Tugsavul, O. Suschny
Report on the Intercomparison of Determinations
of Selected Radionuclides and Trace Elements in
Water (W-1, W-2 and W-3 (1975 - 76))
IAEA/RL/40, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1976
- /57/ U. Schotterer, physikal. Inst. d. Universität Bern
persönliche Mitteilung

- /58/ R. Dams, J. De Jonge
Atmospheric Environment 10, 1079 (1976)
- /59/ P.A. Cawse
AERE-R7669, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1974
- /60/ Professor Dr. Th. Hügi
Geologisches Institut der Universität Bern
persönliche Mitteilung
- /61/ K.A. Rahn
Study of the Atmospheric Aerosol on the Jungfrauoch
Progress Report, December 1972

Instituut voor Nucleaire Wetenschappen,
Proeftuinstraat 86, 9000 Gent, Belgie
- /62/ F.J. Flanagan
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1189 (1973)
- /63/ Professor Dr. F. Allemann
Geologisches Institut der Universität Bern
persönliche Mitteilung
- /64/ P. Möller
Hahn-Meitner Institut für Kernforschung, Berlin
persönliche Mitteilung
- /65/ B. Mason
Principles of Geochemistry
3rd ed. New York: Wiley, 1966; p. 45

- /66/ M. Ricq-de Bouard
Migration de Impuretés Insolubles et Solubles
dans la Glace Tempere

Institute de Géographie Alpine, F-3801 Grenoble Cedex
Veröffentlichung in Vorbereitung
- /67/ R.A. Souchez, R.D. Lorrain, M.M. Lemmens
J. of Glaciology 12, 453 (1973)
- /68/ P. Brätter, J. Lausch, U. Rösick
Z. Anal. Chem. 275, 359 (1975)
- /69/ Handbook of Geochemistry, Volume I,
Berlin: Springer, 1969; p. 309
- /70/ B.J. Mason
The Physics of Clouds
2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1971; p. 74
- /71/ Hydrographisches Jahrbuch der Schweiz 1974
Herausgeber: Eidg. Amt für Wasserwirtschaft, Bern
- /72/ Ergebnisse der täglichen Niederschlagsmessungen auf den
Meteorologischen- und Regenmess-Stationen der Schweiz
4. Quartal 1975
Herausgegeben von der Schweizerischen Meteorologischen
Zentralanstalt, Zürich
- /73/ L. Lliboutry
J. of Glaciology 16, 151 (1976)
- /74/ B. Vallon, J.R. Petit, B. Fabre
J. of Glaciology 17, 13 (1976)

Verdankungen

Allen an der Durchführung der vorliegenden Arbeit Beteiligten möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft meinen aufrichtigen Dank aussprechen, insbesondere :

- Herrn Professor H. Oeschger, den Herren Dr. B. Stauffer, Dr. U. Schotterer und H. Rufli für die Beschaffung der Eisproben vom Jungfrauoch und für die anregenden Diskussionen und Hinweise.
- Den Herren Professoren Th. Hügi und F. Allemann für die Diskussion der Rasterelektronenmikroskop-Bilder.
- Herrn S. Bajo für seine Anregungen bezüglich der DDC-Extraktionen und für seine wertvollen Literaturhinweise.
- Den Herren S. Chakraborty und Dr. P. A. Schubiger für die Hilfestellung bei der Auswertung der γ -Spektren.
- Herrn A. Frei für die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen.
- Herrn A. Ernst für seine sofort eingeleiteten "Erste-Hilfe"-Massnahmen bei Glasbruch.
- Frau A. Häkkinen für die Mithilfe bei zahlreichen experimentellen Arbeiten.
- Herrn W. Pinter für die graphischen Darstellungen.
- Herrn E. Hugentobler für alle Photos und Reproduktionen in der vorliegenden Arbeit.
- Frau E. Dubois und den Bibliotheksangestellten für die zuverlässige Beschaffung der gewünschten und manchmal schwer auffindbaren Literatur.
- Den Herren W. Karli und P. Schwere und allen anderen Operateuren des Rechenzentrums für ihren Einsatz.
- Frau V. Wyser für die in kurzer Zeit bewältigte und sorgfältig ausgeführte Reinschrift dieser Arbeit.

CURRICULUM VITAE

Am 25. Februar 1950 wurde ich, Robert Emanuel Herbert R a u t e r , als Sohn des Dr. Ing. Fritz-Joachim Rauter und der Sylva, geborene Geissel, in Säckingen, Deutschland, geboren.

Nach vier Volksschuljahren trat ich 1960 in das Scheffel-Gymnasium in Säckingen ein und legte im Frühjahr 1968 das Abitur naturwissenschaftlich-mathematischer Richtung ab. Daraufhin immatrikulierte ich mich an der Universität Basel im Hauptfach Chemie.

Nach bestandener Diplomprüfung im Jahre 1973 begann ich am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen unter der Leitung von PD Dr. A. Wytttenbach die vorliegende Promotionsarbeit.

Seit dem Sommersemester 1974 bin ich an der Universität Zürich immatrikuliert.

Von Dezember 1973 bis Juli 1976 war ich als technischer Assistent am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen angestellt.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten :

H. Balli, E. Baumgartner, M. Brenner, R. Conzelmann, H.F. Eicke, S. Fallab, F. Gerson, C. Grob, E. Heilbronner, P. Huber, T. Kaden, C. Pascual, B. Prijs, G. Schwarz, F. Seiler, H.G. Seiler, H. Sigel, Ch. Tamm, A. Zuberbühler und R.F. Zürcher (in Basel); R. Grauer, J.R. Günter, H.R. Oswald, A. Portmann und A. Wytttenbach (in Zürich).

Sokrates, der alte Greis,
Sagte oft in tiefen Sorgen:
„Ach, wieviel ist doch verborgen,
Was man immer noch nicht weiss“.

Wilhelm Busch

